

THESES
présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour l'obtention du titre
de DOCTEUR de l'UNIVERSITE
de PARIS
(mention Sciences)

par

ADO GOSSAN

Sujet de la 1ère Thèse CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHASES
SOLIDES DANS QUELQUES SYSTEMES BINAIRES D'HYDROXYDES
COMPORTANT LES CATIONS Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++}

Sujet de la 2è Thèse

Effet Raman appliqué aux monocristaux

Soutenues le 13 Septembre 1971 devant la Commission

composée de : Président A. P. ROLLET

Examineurs { R. COLLONGUES
J. LEFEBVRE
M. MICHAUD



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556011_0024

THESES
présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour l'obtention du titre
de DOCTEUR de l'UNIVERSITE
de PARIS
(mention Sciences)

par

ADO GOSSAN

Sujet de la 1ère Thèse CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHASES
SOLIDES DANS QUELQUES SYSTEMES BINAIRES D'HYDROXYDES
COMPORTANT LES CATIONS Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++}

Sujet de la 2è Thèse

Effet Raman appliqué aux monocristaux

Soutenues le ____ Septembre 1971 devant la Commission

composée de : Président A. P. ROLLET

Examineurs {
R. COLLONGUES
J. LEFEBVRE
M. MICHAUD



A MA FAMILLE

A mon Maître

Monsieur A. P. ROLLET

Professeur à l'Université de PARIS VI

En hommage de profond respect

et de vive gratitude

A Monsieur M. MICHAUD

Docteur és-Sciences

Maitre-Assistant à l'Université de PARIS VI

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale des Sels de l'Université Paris VI, sous la direction de Monsieur le Professeur A.P.ROLLET, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury . Je suis heureux de pouvoir témoigner à ce Maître dévoué, l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur R.COLLONGUES, Professeur à l'Université Paris VI, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Monsieur J.LEFEBVRE, Professeur à l'Université Paris VI, a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury et me donner le sujet de la seconde thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur M.MICHAUD, Maître-Assistant à l'Université Paris VI, qui m'a initié à la Recherche Scientifique. Il a suivi pas à pas mon travail et m'a fait bénéficier de son expérience.

Ma gratitude s'étend aussi à "l'Aide à la Recherche Scientifique" qui sur le plan pécuniaire a contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A.ERB, qui m'a permis d'effectuer des mesures radiocristallographiques dans son laboratoire.

Enfin, ma sympathie s'adresse aussi à tout le personnel du laboratoire de Chimie Minérale des Sels et notamment, à Monsieur J.M.PETIT, pour leur aide amicale.

INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail est une étude entreprise par MICHAUD (1) en 1966 sur le système $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$. Cet auteur avait constaté le fait suivant : bien que les dimensions des cations K^+ et Ba^{++} soient très voisines, l'introduction de l'ion alcalino-terreux dans le réseau cubique de l'hydroxyde de potassium est bien plus facile que réciproquement celle de l'ion alcalin dans le réseau de la baryte.

Il apparaissait que la probabilité de passage dans un réseau ionique d'un ion de charge supérieure était plus grande que celle d'un ion de charge moindre.

Afin d'apporter une contribution à l'étude de l'influence manifestée par les cations de charges et de dimensions différentes sur les phases cristallines qui résultent du mélange d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux, j'ai été amené à examiner quelques systèmes binaires mettant en jeu les cations Li^+ , Na^+ , K^+ et Ba^{++} .

Ce travail m'a conduit à l'étude systématique des binaires $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ et $\text{LiOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ dont les diagrammes de phases étaient jusqu'ici inexplorés. Ces systèmes de type hydroxyde alcalin-baryte viennent donc s'ajouter au diagramme d'équilibre $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$. D'autre part pour me permettre de comparer les possibilités d'introduction d'ions dans les réseaux formés de cations de même famille ou de famille différente, j'ai repris l'étude du système $\text{NaOH}-\text{KOH}$ en portant plus spécialement mon attention sur l'étude thermodynamique de ces deux hydroxydes.

Enfin l'utilisation de la baryte m'a imposé de reprendre l'examen du dimorphisme de ce composé pour préciser les conditions

d'obtention des deux phases et supprimer les équilibres métastables tenaces particulièrement au-dessous de la température de transformation.

Le présent mémoire comprend les chapitres suivants :

- I - Produits utilisés et méthodes d'analyse.
 - II - Techniques expérimentales.
 - III - Etude de la transformation de la baryte.
 - IV - Le système $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$
 - V - Le système $\text{LiOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$
 - VI - Le système $\text{NaOH}-\text{KOH}$
 - VII - Etude comparative des systèmes hydroxydes alcalins-baryte et soude-potasse.
-

PRODUITS UTILISES

ET

METHODES D'ANALYSE

A - PRODUITS ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.

1°) Produits

La soude, la potasse, la baryte utilisées au cours de ce travail sont des produits PROLABO "R P " pour analyses. La lithine est un produit "LAB" de haute pureté de la maison Merck. Ces hydroxydes contiennent généralement de l'eau et une petite quantité de carbonate inférieure à 1% en poids. Les impuretés cationiques sont insignifiantes.

- La soude utilisée renferme approximativement 1,8% d'eau.
- La potasse employée titre environ 85% d'hydroxyde anhydre.
- La baryte est le produit cristallisé octohydraté pour analyse.
- La lithine bien que vendue anhydre contient selon les flacons de 1 à 8 % d'eau.

Il faut donc procéder à la déshydratation de ces produits et tenir compte du carbonate présent pour l'établissement de la composition du mélange étudié. Pour éviter toute contamination supplémentaire et éviter leur carbonatation et leur hydratation, tous ces hydroxydes sont conservés dans des flacons bien bouchés et manipulés dans des boîtes à gants.

2°) Préparations des hydroxydes alcalins anhydres.

Pour obtenir ces hydroxydes anhydres, les produits du commerce doivent subir une déshydratation. Elle est réalisée dans l'appareil qui servira ensuite à l'analyse thermique.

Les hydroxydes alcalins, manipulés dans une boîte à gants pour éviter toute carbonatation, sont placés directement dans un tube d'argent; celui-ci est enfermé dans un tube laboratoire en verre pyrex (figure 1 -A page 5) qui se prolonge à sa base par une tubulure coudée permettant l'entrée d'un courant d'azote R sec et exempt de dioxyde de carbone. Le tube laboratoire est muni d'un bouchon rodé comportant une sortie par laquelle s'échappe l'azote porteur de l'humidité entraînée. L'ensemble étant placé dans un four électrique, le courant d'azote est établi et on élève lentement la température, avec modération au début, pour éviter une ébullition du mélange.

La déshydratation progressant, la température est lentement élevée jusqu' à 300 ° C. La fin de la déshydratation est conduite différemment selon les hydroxydes.

- Avec la soude et la potasse, la température est portée au-dessus de leur point de fusion pendant douze heures environ sous courant d'azote. Puis ces hydroxydes sont coulés dans des nacelles en argent et débités en morceaux de taille réduite à l'aide d'une pince coupante, dans une boîte à gants. Cette présentation facilite la préparation des différents binaires étudiés.

- Avec la lithine, la thermobalance et l'analyse thermique montrent que cet hydroxyde commence à se décomposer en oxyde de lithium un peu au-dessus de la température du point de fusion (473 ° C). Pour éviter cette modification, le produit est donc laissé pendant 4 à 6 jours à une température de 300 à 350 ° C sous courant d'azote. Cette méthode permet de préparer à chaque opération de 10 à 15 g de produit.

3*) Préparation de la baryte anhydre.

La baryte anhydre est obtenue par déshydratation ménagée de l'octohydrate sous vide. Ce procédé présente l'avantage de maintenir le produit à l'état solide durant toute l'opération et permet d'utiliser comme

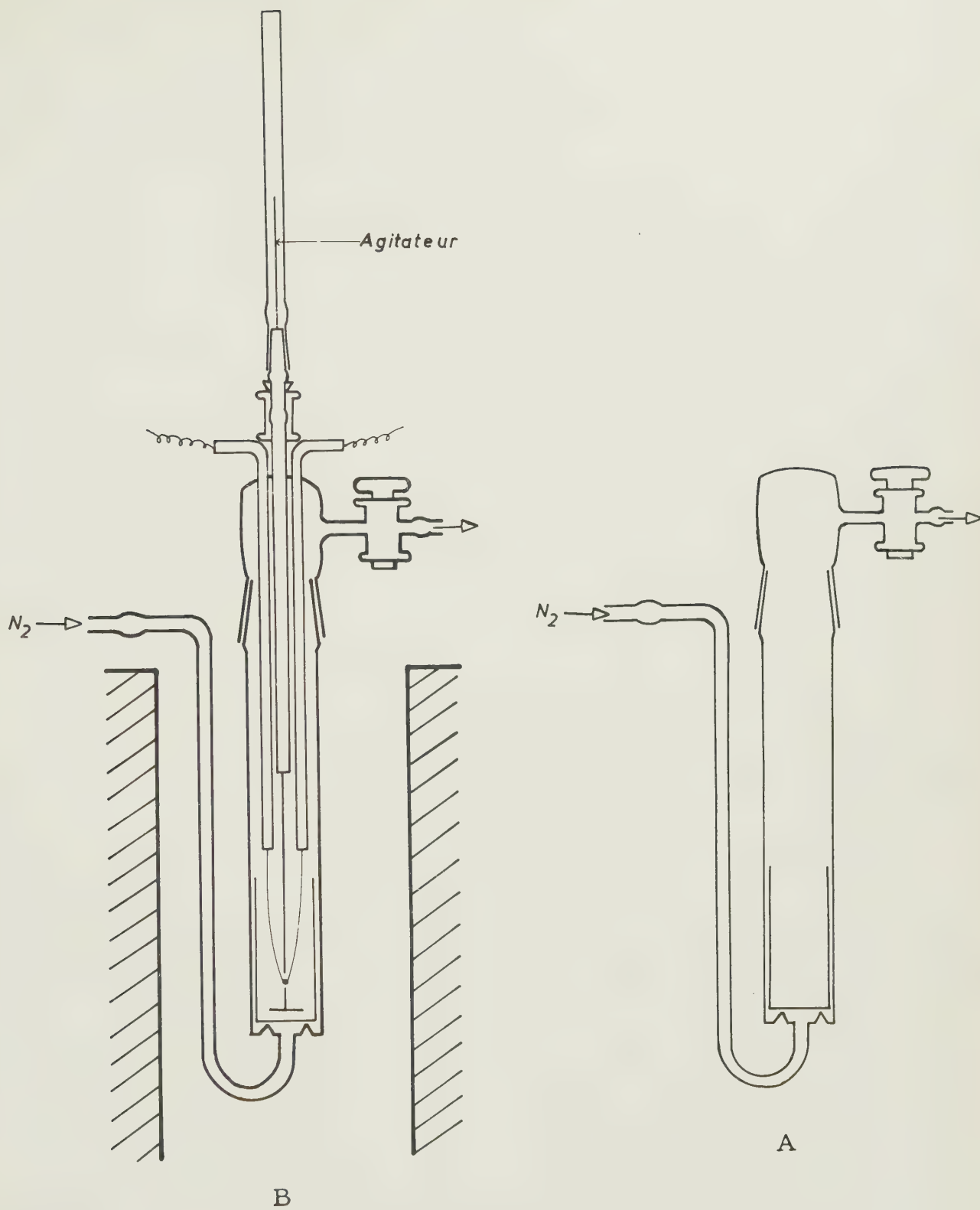


FIGURE 1

appareillage des tubes en pyrex. On peut ainsi traiter en une seule opération près de 200 g de baryte.

Le produit cristallisé est broyé préalablement dans la boîte à gants, puis introduit dans un tube pyrex T de gros diamètre (fig. 2 page 7). Ce tube est relié à un piège P de grande dimension placé dans un dewar contenant de l'azote liquide qui recueille l'eau de déshydratation. Le vide obtenu avec une pompe à huile, est mesuré par un manomètre M.

L'opération est menée de la manière suivante : le vide étant réalisé dans l'appareil, la baryte est laissée à la température ordinaire. Au bout de 3 jours, on atteint une composition voisine du monohydrate. On élève alors la température jusqu' à 200° C et on obtient après un séjour de 36 heures, l'hydroxyde anhydre.

B- METHODES D'ANALYSE

1°) Dosage de l'eau et du carbonate

Les produits utilisés étant très sensibles au dioxyde de carbone et à l'humidité, le carbonate et l'eau constituent les impuretés principales.

- La détermination de la masse d'eau est obtenue par pesée des produits avant et après déshydratation.

- La teneur en hydroxyde et en carbonate est déterminée par acidimétrie en utilisant une méthode potentiométrique.

Le produit à analyser est pesé dans un pèse filtre et dissout dans un peu d'eau distillée. La solution alcaline est alors dosée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique normale. L'acide est délivré par une microburette à moteur synchrone et le pH du milieu, mesuré à l'aide d'une électrode double et d'un pH-mètre, est enregistré en fonction du volume de réactif. Sur la courbe de dosage, un premier point d'inflexion peu marqué, mais très visible, dû à la première acidité du carbonate, précède le grand accident qui indique la fin de la neutralisation de l'hydroxyde et du carbonate.

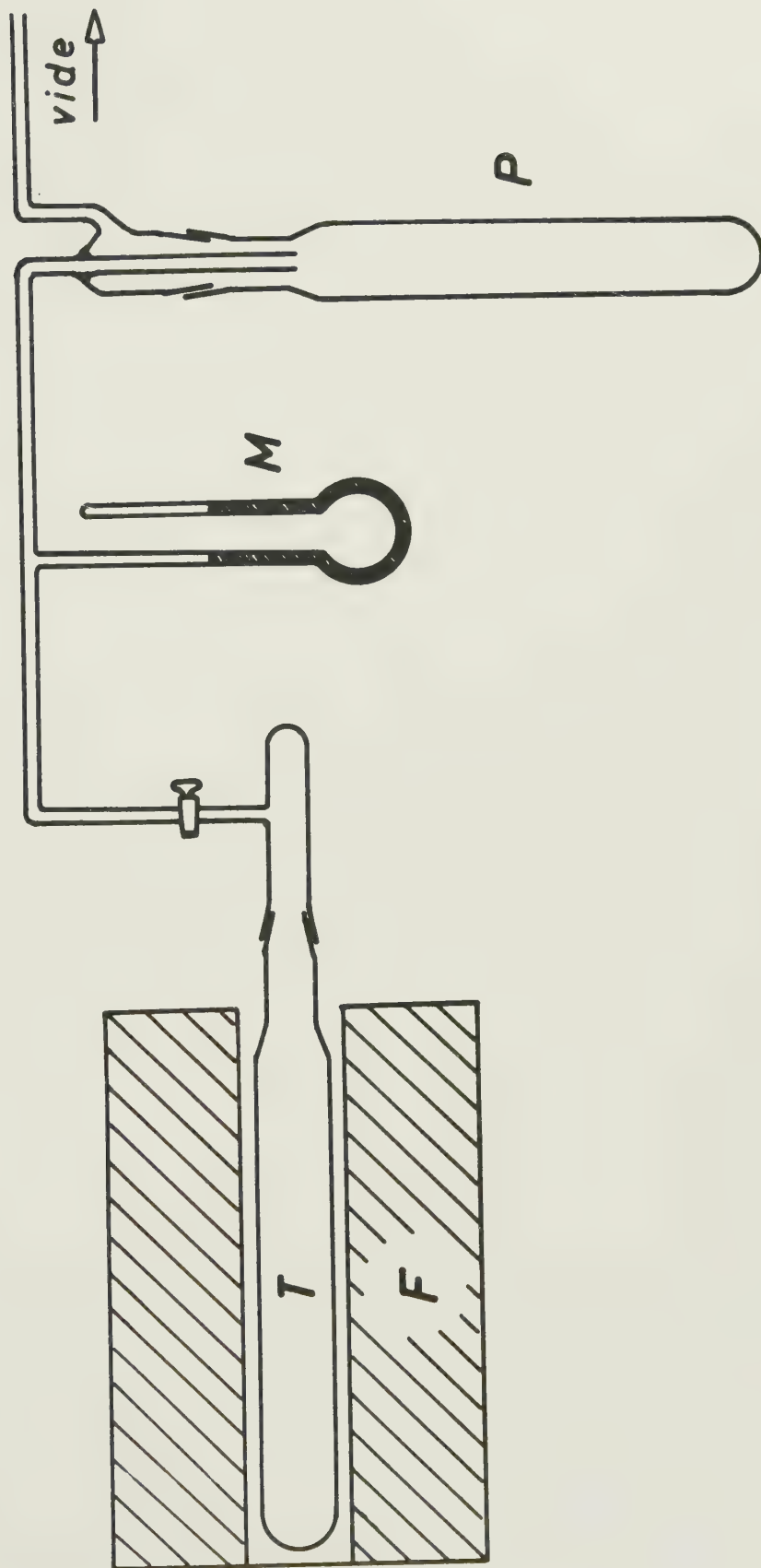


FIGURE 2

2°) Détermination de la composition des mélanges

La composition des mélanges est déterminée par pesée préalable des constituants anhydres. Les expériences sont réalisées avec environ 30 g de produit. Ces pesées sont effectuées au milligramme ce qui assure une connaissance précise des compositions.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La méthode d'investigation la plus utilisée dans ce travail est l'analyse thermique. Elle consiste à noter en fonction du temps la température de différents échantillons refroidis ou chauffés selon un rythme linéaire. On peut déceler ainsi les différents phénomènes thermiques ayant pour siège les mélanges étudiés et préciser par une étude calorimétrique la composition des espèces chimiques intervenant dans le binaire considéré.

Pour les contrôles cryométriques dans les hydroxydes fondus, l'analyse thermique, réalisée avec une grande sensibilité, est préférée à la méthode d'équilibre (cryométrie statique) plus difficilement accessible à ces températures (300 à 500° C), et toujours délicate à mettre en oeuvre.

D'autre part, l'étude des conditions de déshydratation ou de décomposition de certains hydroxydes, utilise commodément la thermogravimétrie.

Enfin l'identification des espèces chimiques à la température ordinaire est obtenue par radiocristallographie.

A - ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique directe utilisée soit à l'échauffement, soit au refroidissement, a permis de déterminer la plus grande partie des diagrammes considérés.

Le refroidissement met surtout l'accent sur le début de la solidification qui apparaît, quand la surfusion est négligeable, beaucoup plus nettement que la fin de la fusion du processus inverse.

Par contre l'échauffement met davantage en relief les paliers d'invariance et s'adapte bien à une étude calorimétrique. Dans ce cas, il est également possible d'améliorer la cristallisation par des traitements préalables et d'obtenir des accidents thermiques mieux soulignés.

1°) Conduite d'une mesure

Un échantillon de composition connue est porté à une température suffisamment élevée pour qu'il soit entièrement liquide. On laisse ensuite refroidir lentement le mélange jusqu'à cristallisation complète en maintenant l'agitation jusqu'à ce qu'apparaissent les premiers cristaux. Puis le mélange, refroidi jusqu'à la température ambiante, est chauffé lentement à vitesse constante jusqu'à la fusion.

La courbe obtenue (température en fonction du temps) présente une brisure à chaque changement de phase. Lorsque la variance du système est nulle (présence simultanée de 3 phases) on observe un palier.

Les températures des accidents thermiques sont ensuite reportées sur un diagramme en fonction de la composition.

En opérant d'une manière reproductible d'une expérience à l'autre, on peut par examen de mélanges de composition variable et par comparaison des paliers obtenus, faire l'étude calorimétrique des invariants en portant la durée (longueur) des paliers d'invariance (rapportés à une même masse de substance) en fonction de la composition du mélange correspondant (graphique de Tammann).

L'analyse thermique différentielle, qui consiste à mesurer la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un point voisin pris comme référence, est conduite simultanément. Elle a permis de déceler les phénomènes de faible amplitude thermique et d'éliminer les perturbations accidentelles dues au dispositif expérimental et susceptibles de prêter à confusion en analyse directe.

2°) Dispositif expérimental

L'appareillage d'analyse thermique comprend :

- le tube laboratoire,
- le dispositif d'analyse thermique différentielle,
- le four,
- la mesure de température.

a) le tube laboratoire

Le système utilisé dans ce travail doit satisfaire à deux conditions :

- présenter une résistance suffisante vis à vis de l'action corrosive des hydroxydes.
- permettre d'effectuer les mesures à l'abri de l'humidité et du dioxyde de carbone.

Les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux attaquent à température plus ou moins élevée la quasi totalité des matériaux. L'argent résiste assez bien à l'action corrosive des produits étudiés :

des tubes usinés dans ce métal de 70 mm de longueur et de 26 mm de diamètre ont été utilisés.

Le tube d'argent contenant le mélange à étudier est placé dans un tube laboratoire en pyrex d'une longueur de 20 cm environ (fig. 48 page 5) qui se prolonge à sa base par une tubulure coudée permettant la circulation d'un courant ascendant d'azote sec. Un bouchon rodé comportant le passage d'un couple, d'un agitateur et d'un robinet par lequel s'échappe le courant d'azote, ferme le tube.

L'agitateur, une tige cylindrique en argent terminée par un anneau plat, est actionné de haut en bas par un petit moteur électrique auquel il est relié par un système souple (ressort) de bielle manivelle.

Le couple plonge directement dans le mélange.

b) Dispositif d'analyse thermique différentielle

La dimension importante du tube laboratoire m'a conduit à utiliser un dispositif différentiel asymétrique qui a donné des résultats satisfaisants. Le montage est représenté sur la figure 3 page 13. Un couple C_1 plonge dans le mélange à étudier tandis qu'un second couple C_2 est au contact de la base du tube laboratoire. Le critère de validité d'un tel montage réside dans la stabilité de la ligne de base.

Pour avoir une répartition uniforme de la température, l'ensemble est placé au centre d'un bloc cylindrique d'aluminium de 70 mm de diamètre et de 120 mm de haut. Une fente de 10mm d'épaisseur permet le passage de la tubulure coudée du tube laboratoire.

c) Le four

Le four fabriqué au laboratoire est de conception classique. Il est constitué d'un réfractaire cylindrique de 60mm de diamètre et de 40 cm de longueur, comportant un unique élément chauffant bobiné en hélice et disposé au centre d'une enveloppe en tôle sans bourre d'amiante pour permettre au four de descendre à une vitesse convenable jusqu'à 100° C.

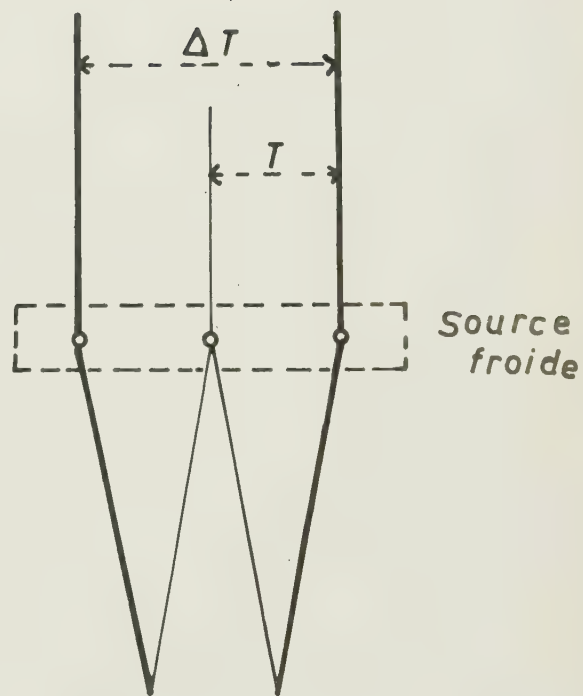
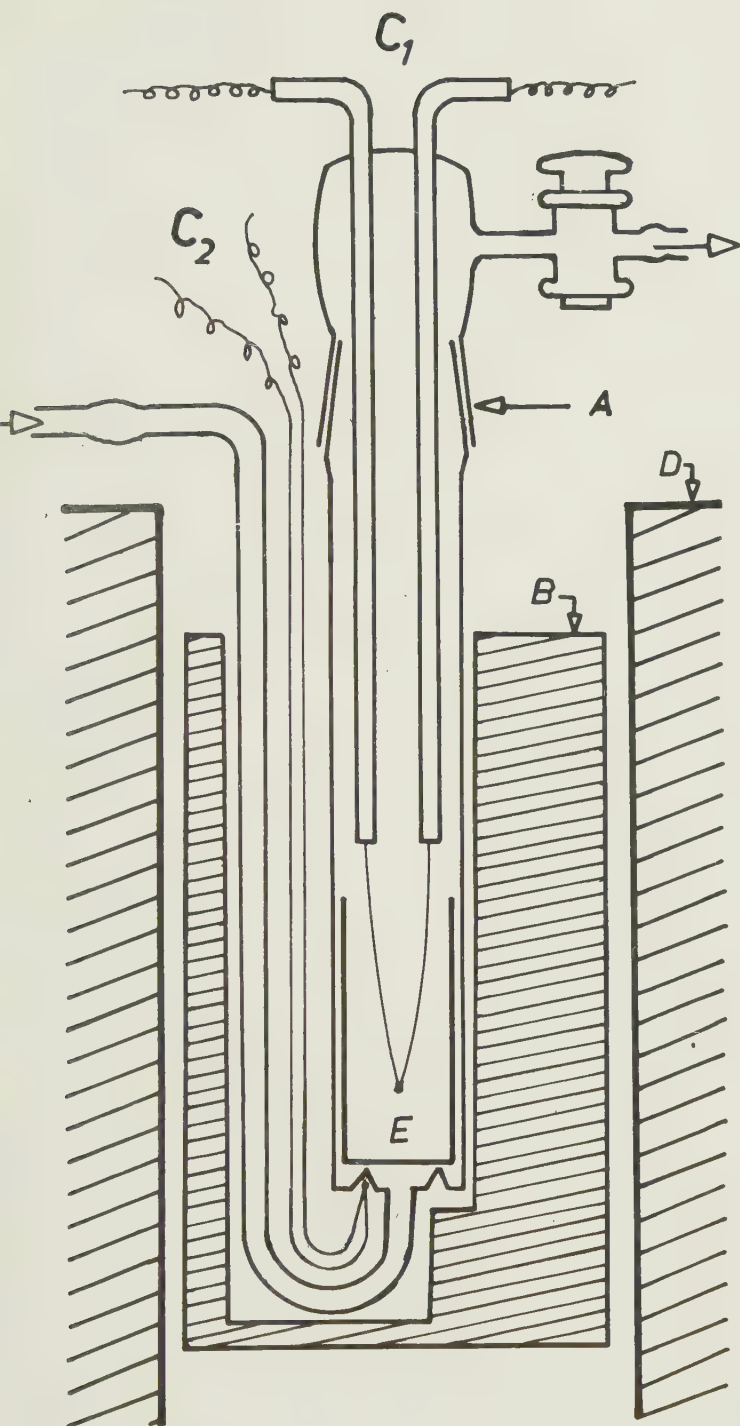
La vitesse de chauffe ou de refroidissement (environ 2° C/mm) est rendue constante à l'aide d'un autotransformateur entraîné par un petit moteur à vitesse réglable (doseur cyclique Crouzet) qui fait varier de façon linéaire la tension d'alimentation du four.

d) Mesure des températures

La température est mesurée à l'aide d'un couple nickel chrome-nickel allié qui plonge nu dans l'échantillon.

Pour les mélanges lithine-baryte qui sont corrosifs pour ce genre de métaux, j'ai utilisé le couple thermoélectrique "Pallaplat" de chez Heraeus qui résiste bien à ces hydroxydes et offre une f.e.m. comparable à celle du couple nickel chrome-nickel allié.

L'enregistrement est réalisé à l'aide d'un potentiomètre MECI Speedomax à deux pistes. On obtient ainsi l'enregistrement simultané des analyses thermiques directe et différentielle.



- A - Tube laboratoire
- B - Bloc d'aluminium
- C₁ C₂ - Thermocouples
- D - Four électrique
- E - Tube d'argent

DISPOSITIF de L'A.T.D.

B-CRYOMETRIE.

L'analyse thermique précise du solvant pur d'une part, et de mélanges de concentrations connues d'autre part, est utilisée comme méthode cryométrique. Ce procédé dynamique est préféré à la méthode statique qui nécessite la réalisation d'un équilibre entre la solution et les cristaux du solvant pur à une température bien déterminée. Il est en effet difficile de réaliser aux environs de 400°C un dispositif cryométrique adiabatique où se maintient une température homogène et constante au $1/20$ de degré près. De plus, la causticité et l'altérabilité de la solution rendent délicats le prélèvement et l'analyse chimique, alors que la méthode dynamique ne nécessite pas l'analyse du mélange dont la composition est connue initialement avec précision.

1°) Expérience cryométrique.

Le dispositif (vase cryométrique, tube laboratoire, système d'agitation et de circulation d'azote) a été décrit plus haut (page 5 fig. 1B)

En opérant dans une boîte à gants, on introduit dans le tube d'argent une masse connue d'hydroxyde anhydre. Puis on dispose le vase cryométrique dans le tube laboratoire sous une légère pression d'azote R pour éviter tout risque d'hydratation et de carbonatation. On place ensuite le dispositif dans un four porté à une température légèrement supérieure à celle du point de fusion du solvant. Lorsque le produit est totalement fondu, on introduit l'agitateur et le couple et on met en marche l'enregistreur et l'agitateur. Le mécanisme d'horlogerie du four est réglé de façon que la vitesse de refroidissement soit d'environ de deux degrés par minute; une fois le palier obtenu, on recommence une seconde mesure pour s'assurer de la reproductibilité de la température de fusion du solvant pur.

On procède alors à des additions successives de soluté et on relève dans des conditions rigoureusement identiques à celles de l'expérience précédente, la courbe de refroidissement de la solution qui présente non plus un palier mais une forte brisure.

Remarquons que l'obtention des courbes de refroidissement comparables nécessite un mouvement régulier de l'agitateur reproductible d'un essai à l'autre.

2°) Mesure de l'abaissement cryométrique.

Dans la méthode dynamique, la concentration obtenue par pesée est connue avec précision. Le problème essentiel est donc la détermination précise de la température du début de solidification. L'isolement électrique du couple qui plonge directement dans le bain n'étant pas assuré on note de faibles perturbations dans la f.e.m. Elles disparaissent totalement dès l'apparition des premiers cristaux et n'influent pas sur la détermination de la température de fusion.

3°) Dispositif de mesure.

Le thermocouple est relié à un enregistreur MECI. Son équipement permet d'utiliser la sensibilité 1mV pour toute l'étendue de l'échelle (250mm). La reproductibilité garantit le millimètre du papier. Les mesures de températures sont donc faites avec une précision dépassant le 1/10^e de degré avec les couples utilisés, ce qui suffit pour des abaissements de l'ordre de cinq à dix degrés.

4°) Étalonnage du couple

Les couples utilisés "nickel chrome - nickel allié" et Pallaplat ont été étalonnés avec l'étain (231°9C) et le zinc (419°5C) à partir de la glace fondante.

Les courbes d'étalonnage sont des paraboles très tendues comparables à celles obtenues avec les tables normalisées de la Société

MECI et HERAEUS. La précision absolue que l'on peut accorder à l'étalonnage est de l'ordre du $1/2$ degré. Par contre on peut admettre une précision supérieure au $1/10$ de degré sur la mesure de la différence de température Δt , la courbe d'étalonnage dans un intervalle restreint étant assimilable à une droite

C - THERMOGRAVIMETRIE.

La thermobalance est utilisée essentiellement pour suivre la déshydratation des hydroxydes à température croissante ou constante et fournit des renseignements utiles sur leur stabilité.

La méthode consiste à suivre en fonction du temps, la variation de la masse d'un échantillon soumis à un chauffage à température fixe ou linéairement croissante. La courbe obtenue masse - temps (ou masse - température) présente des paliers plus ou moins nets qui donnent des indications sur la stabilité relative des espèces chimiques rencontrées. Il faut cependant rappeler que les courbes obtenues peuvent donner lieu à des difficultés d'interprétations, car la déshydratation ne correspond à aucun moment à un équilibre bien défini entre phases solides, liquides et vapeur d'eau. Les renseignements apportés par cet examen constituent un complément d'information sur une étude déjà entreprise par d'autres méthodes.

L'évolution de la déshydratation des échantillons a été suivie au moyen d'une thermobalance ADAMEL, système CHEVENARD. L'enregistrement graphique permet de noter des variations maximales de masse de 100 mg. La manipulation s'effectue sous une légère pression d'azote R sec débarrassé de CO_2 .

D- EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'identification des différentes phases mises en évidence par l'analyse thermique a été confirmée par l'examen radiocristallographique. Les diagrammes de poudre des nouvelles espèces rencontrées ont pu ainsi être réalisés. Les raies de diffraction des hydroxydes alcalins ont été comparées à celles déjà établies par l'Américain

Society for Testing Materials.

L'instrument, un diffractomètre Philips à puissance élevée (environ 1 kilowatt) est utilisé avec une anticathode de cuivre (radiation $\text{CuK}\alpha$). Le porte échantillon est une plaquette d'aluminium comportant un évidement parallélépipédique destiné à recevoir l'échantillon finement pulvérisé. La protection du produit contre l'humidité et le dioxyde de carbone est assurée avec efficacité par une mince feuille de béryllium (environ 0,2 mm).

Le faisceau diffracté est reçu par un compteur proportionnel à flux gazeux qui communique ses impulsions à un enregistreur. L'opération est rapide; elle demande moins de 30 minutes. Les courbes obtenues donnent en fonction de l'angle de réflexion θ , les intensités des raies.

Chapitre III

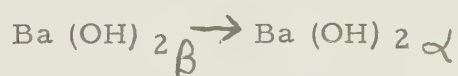
CONTRIBUTION à l'ETUDE

DE LA

TRANSFORMATION de la BARYTE

Le polymorphisme de la baryte a été signalé pour la première fois par MICHAUD en 1966. Cet auteur avait constaté que l'analyse thermique d'une baryte anhydre préparée sous vide à une température inférieure à 200° C, à partir de l'octohydrate, permettait de mettre en évidence vers 246° C un phénomène endothermique dont l'importance était comparable à celle de la fusion. Il remarquait également que le même produit soumis à des refroidissements et à des échauffements successifs ne présentait plus d'accident à l'analyse thermique dans tout le domaine des températures inférieures au point de fusion.

Par analyse dilatométrique du produit, on peut étudier ce phénomène. On observe vers 250° C une variation importante et rapide du coefficient de dilatation qui révèle la transformation polymorphique de l'hydroxyde de baryum selon le schéma :



Si l'on a pris la précaution de dessécher avec soin le dilatomètre (vide puis atmosphère d'azote R en présence de P₂O₅) on constate que le phénomène n'est pas réversible, même si le produit est gardé plusieurs jours à la température ordinaire. Par contre en absence de déshydratant, on observe souvent à l'échauffement un fléchissement de la dilatation entre 70° et 110° C, puis la transformation à 246° C au refroidissement, le phénomène inverse commence vers 90°C et se poursuit lentement (fig. 4 page 19) .

Ces deux méthodes d'examen s'accordent donc pour révéler une transformation qui se manifeste facilement à l'échauffement mais très difficilement en sens inverse. Elles permettent en outre de comprendre pourquoi le dimorphisme de la baryte était resté jusqu'ici inaperçu.

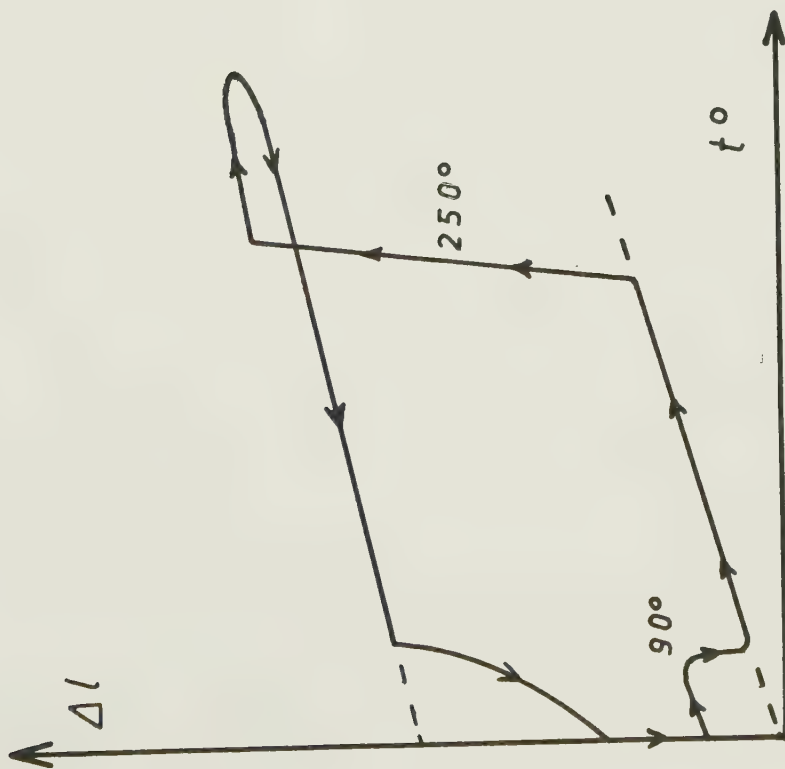
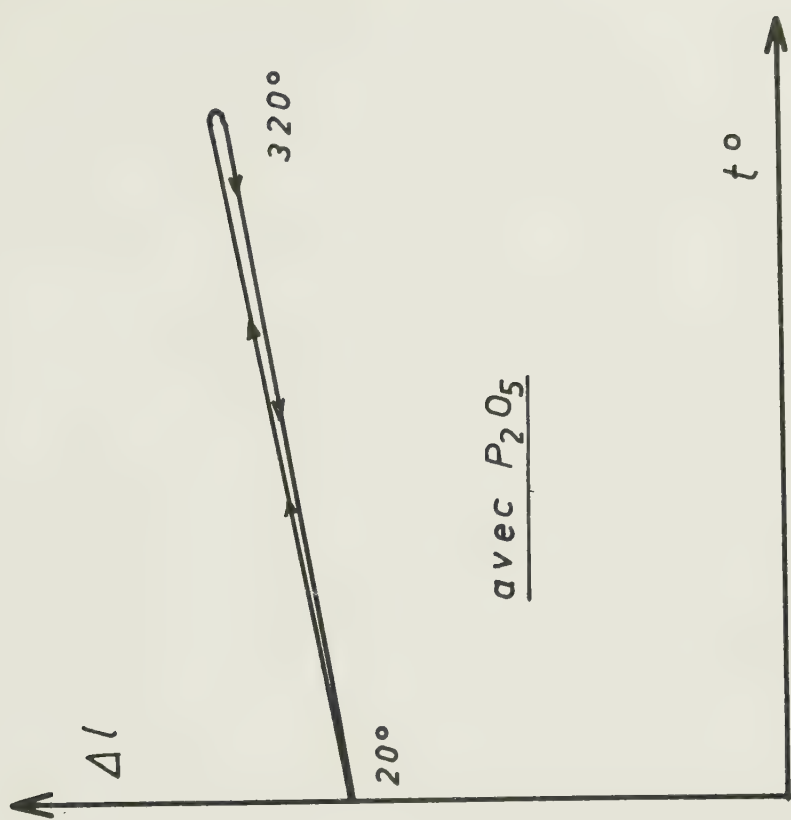


FIGURE 4

J'ai repris l'étude de cette transformation pour essayer de préciser les conditions qui permettent d'obtenir avec le maximum de succès la forme basse température de la baryte même à partir d'un produit préalablement fondu.

1°) Baryte préparée en dessous de 200° C

La baryte octohydratée est le produit courant du commerce.

La baryte anhydre est donc généralement obtenue par déshydratation de l'octohydrate. La méthode la plus élégante est la déshydratation ménagée de l'octohydrate sous vide (cf préparation). Elle permet de garder le produit solide durant toute l'opération et d'éviter les projections de baryte dues à l'ébullition sous la pression atmosphérique.

Si la température en fin de manipulation ne dépasse pas 200° C, on constate aussi bien par analyse thermique que par étude radiocristallographique que l'hydroxyde anhydre obtenu correspond à la structure β . On obtient ainsi sous forme cristallisée la forme stable de la baryte à la température ordinaire.

2°) Les recuits

L'analyse dilatométrique permet, comme on l'a dit précédemment, de déceler, lors du refroidissement d'un bâtonnet de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ une variation du coefficient de dilatation dans la région 70° à 110° C.

Afin d'effacer toute présence de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \beta$, les produits sont préalablement fondus. Puis des recuits sont réalisés à la température 90° C.

On constate qu'après 10 heures de recuit, l'analyse thermique à l'échauffement met en évidence un très faible accident vers 250° C. A la faveur de ce recuit, la baryte α semble laisser place peu à peu à la forme β stable au-dessous de la température de 246° C.

Après des recuits d'une durée de trois jours à 90°C, le phénomène thermique dû à la transformation à 246°C devient relativement important. On peut donc estimer qu'un tel traitement a provoqué en grande partie la transformation $\text{Ba}(\text{OH})_2 \alpha \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 \beta$ et que cette dernière variété

est la phase stable en dessous de 90° C.

3°) L'addition d'eau

Le travail de MICHAUD sur le dimorphisme de la baryte avait permis de constater que la présence d'humidité facilitait la transformation de $\text{Ba (OH)}_2 \alpha$ en $\text{Ba (OH)}_2 \beta$.

J'ai donc étudié le rôle catalytique de l'eau sur la baryte à partir de produit préalablement fondu ou du moins, porté à une température supérieure à 250° C.

Les expériences sont réalisées en ajoutant à la température ordinaire un nombre défini de gouttes d'eau distillée à une quantité donnée de baryte.

L'apport dans le tube laboratoire de deux gouttes d'eau à une vingtaine de grammes de baryte anhydre, ne représente qu'une teneur en eau inférieure à $0,5 \text{ }^{\circ}/\text{o.}$ Dans la réalité l'eau ajoutée n'imprègne que la partie supérieure de la substance. Lors de l'échauffement du produit on constate souvent sur les courbes d'analyse thermique un faible accident endothermique étalé entre 70° et 150° C. Il est dû probablement au départ de l'eau introduite. Ensuite le phénomène thermique de la transformation à 246° C apparaît.

On peut conclure que l'effet conjugué du recuit et d'une légère humidité assure avec efficacité la transformation de $\text{Ba (OH)}_2 \alpha$ en $\text{Ba (OH)}_2 \beta$. Celle-ci se produit aux environs de 100° C et reste de toute façon lente. A l'inverse le passage $\beta \rightarrow \alpha$ est très rapide et très stable en température : $246^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{ C.}$ Le phénomène relève donc d'une énantiotropie et la température de l'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$ doit sans doute être proche de 246° C.

Chapitre IV

LE SYSTEME BINAIRE

HYDROXYDE DE SODIUM - HYDROXYDE DE BARYUM

Les équilibres au sein du système $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ n'ont pas fait jusqu'ici l'objet de recherches. L'étude de ces équilibres a été entreprise pour faire suite à un travail réalisé vers 1966 par MICHAUD (1) sur le système $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ dans le but de décélérer l'influence des cations de charge et de dimensions différentes sur les phases cristallines qui résultent du mélange des hydroxydes correspondants.

Le binaire $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ a d'abord été étudié par cryométrie au voisinage des deux hydroxydes. Cette méthode s'est avérée efficace pour la détection des solutions solides et a pu suppléer dans une certaine mesure à l'étude radiocristallographique qui n'est pas toujours facile à réaliser aux températures élevées, avec des substances corrosives et altérables.

L'analyse thermique conduite aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement a permis l'établissement du diagramme de phases. Les courbes de liquidus qui donnent lieu tout au long du binaire à des phénomènes thermiques importants, ont été obtenues au refroidissement avec agitation. Les phénomènes de surfusion sont insignifiants. Par contre les fins de solidification et les incidents produits en milieu solide ne sont pas toujours observables au refroidissement. Ils ont été étudiés au réchauffement après des recuits parfois longs de deux à trois semaines, destinés à faciliter la mise en équilibre des phases solides. Enfin l'étude radiocristallographique, conduite à température ordinaire est venue confirmer l'existence des solutions solides mise en évidence par l'analyse thermique et de plus a permis d'en fixer les limites.

Les produits utilisés, la soude et la baryte présentent les caractéristiques suivantes :

La soude fond à 321°C après avoir subi une transformation réversible à 297°C (2).

L'hydroxyde de baryum fond sans altération à 408°C et présente une transformation vers 246°C (1).

Par suite de l'incohérence des symboles utilisés dans les publications, nous désignerons par α la variété stable au-dessus du point de transformation.

1°) Etude générale du système $\text{NaOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$

L'examen du système $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$ (le schéma de ce diagramme est présenté au chapitre VII fig. 18) permet de constater qu'en dépit d'une quasi-identité de dimension des cations K^+ et Ba^{++} (leurs rayons ont respectivement pour valeur $1,33 \text{ \AA}$ et $1,35 \text{ \AA}$), l'introduction de l'ion alcalino-terreux dans le réseau cubique de l'hydroxyde de potassium est bien plus facile que la pénétration de l'ion alcalin dans le réseau de la baryte. En effet l'établissement du diagramme d'équilibre et l'étude cryométrique au voisinage de ces deux hydroxydes permettent d'observer du côté de la potasse une large zone de solution solide raccordée à KOH de type cubique faces centrées alors que du côté de l'hydroxyde de baryum, se manifeste une bande très étroite par suite des difficultés d'insertion des ions K^+ dans le réseau de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Dans le cas du système $\text{NaOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$, on est conduit à envisager un schéma identique au contact des hydroxydes avec cependant une réduction sensible des domaines des solutions solides par suite de la dimension plus petite de l'ion Na^+ dont le rayon est fixé à $0,98 \text{ \AA}$ en face de $1,35 \text{ \AA}$ pour l'ion Ba^{++} .

Le diagramme de ce binaire est représenté sur la figure 6 page 24. Les compositions indiquées sont pondérales ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ % / °) (tableau 1 pages 25 et 26).

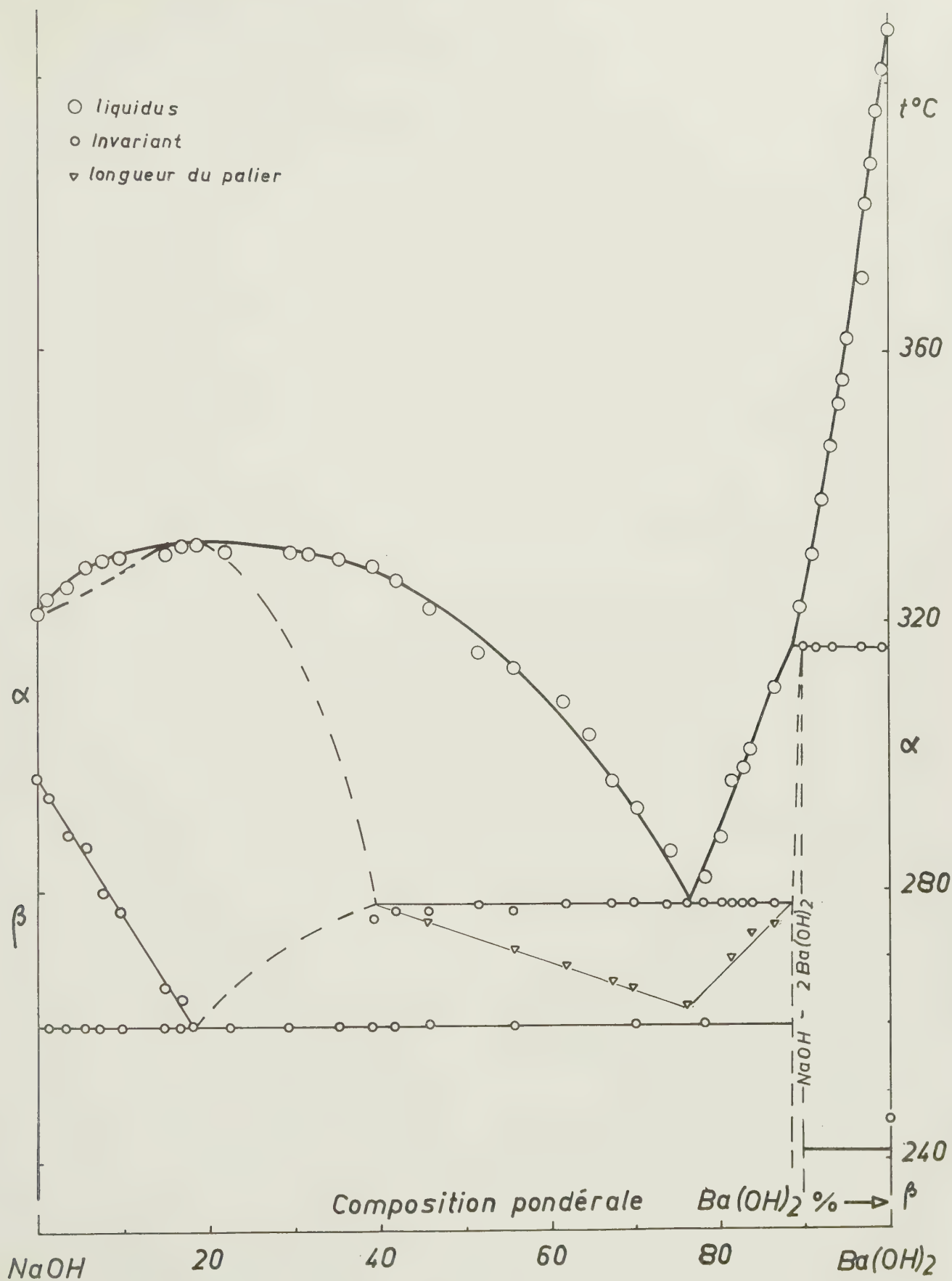


FIGURE 6

a) Etude de la zone riche en soude

Une zone de solution solide s'étend de la variété NaOH α stable au-dessus de 297°C jusqu'à une concentration de Ba(OH)₂ voisine de 39% . Cette solution solide se manifeste par une élévation régulière mais faible de la température de fusion qui se stabilise à 330°C pour une concentration pondérale comprise entre 15 et 20 % . La structure de cette variété de soude est cubique à faces centrées (3). Cette maille se retrouve dans tout le domaine mais doit présenter des lacunes cationiques par suite de la charge double de l'ion baryum. La composition de cette phase correspond à la formule : $\left[\text{Na}^+_{2-2x} \text{Ba}^{++} \square_x \right] \left[\text{OH}^- \right]_2$ avec $x = 0,23$ pour limite extrême, c'est à dire 13,0 % en mole de Ba(OH)₂ en face de la limite 18% observée dans le système KOH-Ba(OH)₂.

On constate ainsi que l'introduction de l'ion Ba⁺⁺ dans le réseau de la soude cubique reste encore facile malgré les dimensions cationiques différentes.

La formation de cette solution solide entraîne l'abaissement progressif de la transformation de 297°C jusqu'à un eutectoïde situé à 260°C pour la composition pondérale 18% ; les accidents thermiques dus à cet invariant ne sont pas suffisamment importants pour permettre une étude calorimétrique. Ils deviennent même difficiles à mettre en évidence au-delà de 45 % . Par contre l'eutectoïde se manifeste encore avec les plus faibles teneurs en Ba(OH)₂. Il ne semble donc pas qu'existe une solution solide faisant intervenir la variété orthorhombique de la soude β qui est stable au-dessous de 297°C (3).

b) Etude de la zone riche en baryte

Au voisinage du point de fusion de l'hydroxyde de baryum, une étude cryométrique révèle l'absence de solution solide . En effet la valeur de la constante cryométrique observée dans ce cas est 43,5

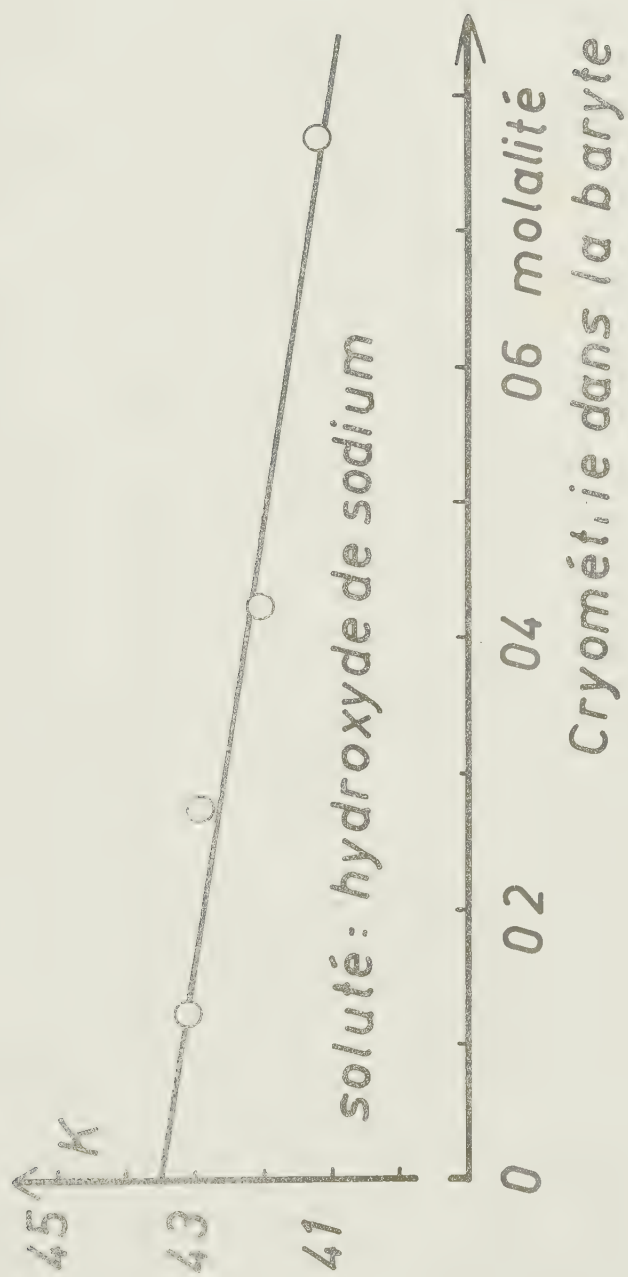


FIGURE 7

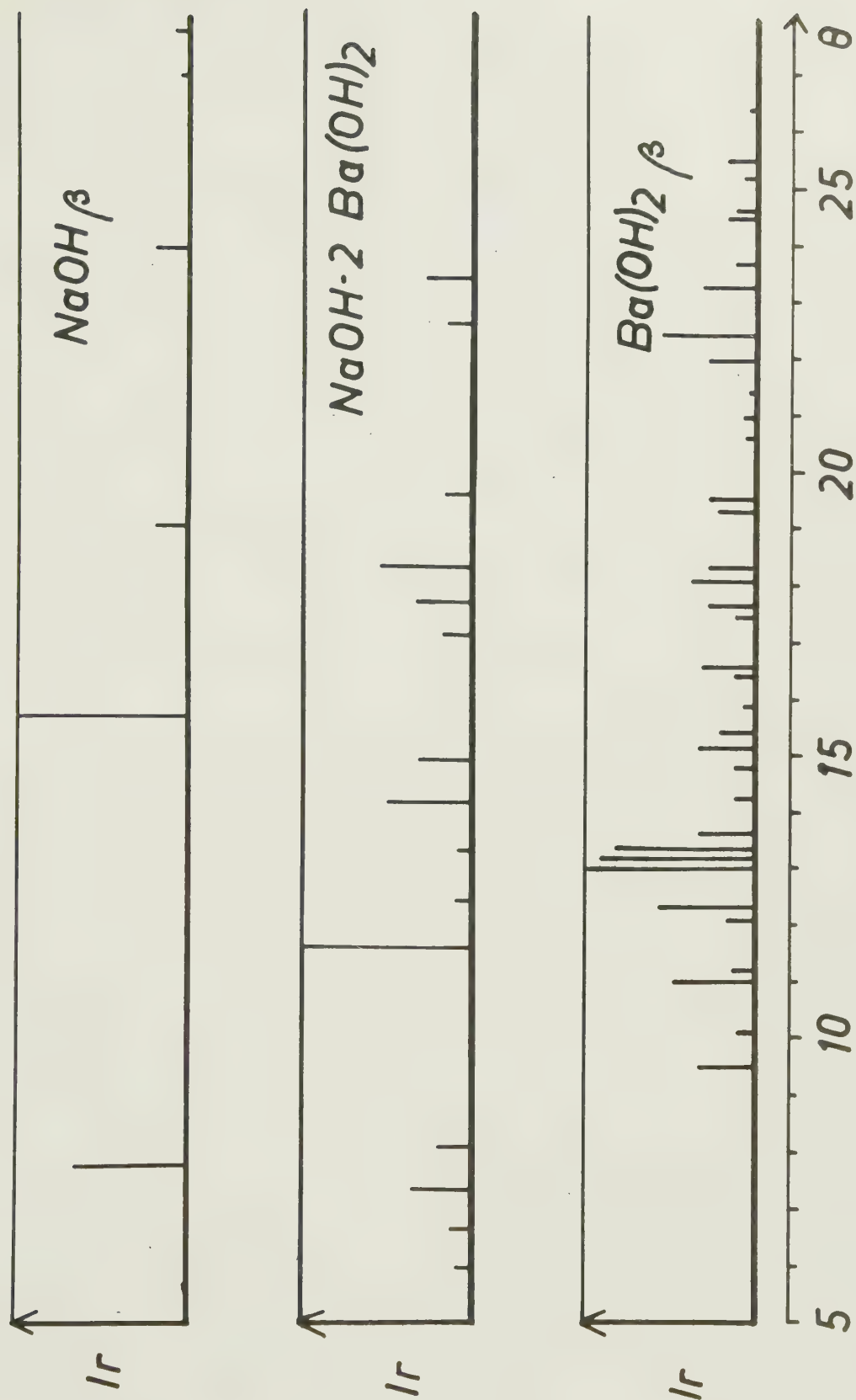


FIGURE 8

(fig. 7 page 26 et tabl. II page 32), identique à la valeur 43,4 trouvée pour l'hydroxyde de baryum (1) quand d'autres solutés interviennent.

Au voisinage du point de fusion de la baryte, la possibilité d'introduction d'un cation alcalin dans le réseau alcalino-terreux déjà reconnue très faible avec l'ion potassium, s'avère insignifiante lorsque les cations sont de dimensions inégales.

On remarque sur la figure 6 que les points de fusion des mélanges riches en hydroxyde de baryum diminuent rapidement jusqu'à une péritexie à 316°C. Le point de transition se situe à 88,4% de Ba(OH)_2 en poids. Puis la branche de liquidus s'infléchit jusqu'à un point eutectique (278°C et 76% de Ba(OH)_2).

c) Phase solide: Na OH-2 Ba(OH)₂

Le graphique calorimétrique de cette eutexie (278°C) porté sur la fig 6 directement en dessous de l'horizontale d'invariance, fixe la composition des deux phases solides qui encadrent cet invariant respectivement 40% (solution solide) et 88% (phase intermédiaire). Cette dernière montre une fusion non congruente et correspond à la composition NaOH-2 Ba(OH)₂ (c'est à dire 89,5%). La transformation de la baryte fixe sa limite droite vers 89% de Ba(OH)_2 alors que la limite gauche se trouve à 88%.

L'analyse radiocristallographique fournit pour cette combinaison un diagramme distinct de ceux de la soude β et de la baryte β . Les raies de cette phase solide sont représentées sur la fig 8 page 26 et tableau III page 32.

2°) TRANSFORMATION DE LA BARYTE

On a vu au chapitre III que cette transformation se manifeste seulement à l'échauffement à partir des produits préalablement recuits vers 90°C , après avoir été légèrement humidifiés à la température ordinaire. On obtient ainsi des accidents thermiques qui sont reproductibles dans une zone de température de deux degrés. On constate qu'avec les additions de soude, la transformation s'abaisse rapidement jusqu'à un eutectoïde situé à 241°C pour une teneur d'environ $0,5\%$ de soude. Les longueurs de ces paliers de transformation diminuent ensuite et disparaissent au voisinage de la composition déjà indiquée plus haut : $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 89\%$ (fig. 9 page 29). Il existe donc une zone très étroite de solution solide formée par la baryte α . Ce domaine a une largeur si faible qu'il n'a pu être révélé par la cryométrie dans la baryte dont la constante conserve sa valeur habituelle, aux erreurs de mesure près, ainsi qu'il a été montré un peu plus haut.

FIGURE 9

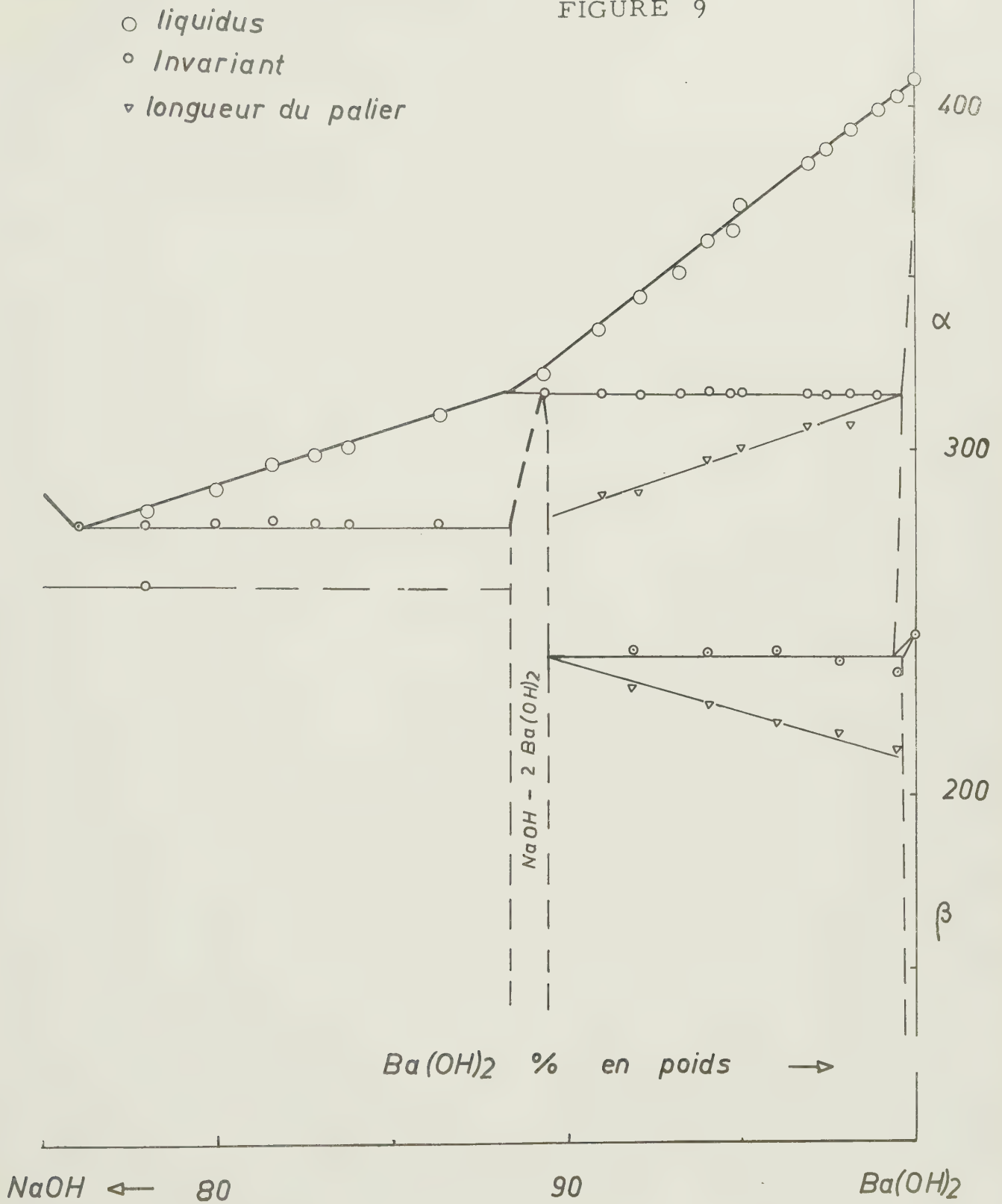


TABLEAU I

Système binaire soude-baryte.

Composition pondérale $\text{Ba}(\text{OH})_2$ %.	Température °C	Phases solides en équilibre
0	321	$\text{NaOH } \alpha$
1,23	323	Phase K
3,28	325	"
5,37	328	"
7,30	329	"
9,52	329	"
14,80	330	"
16,40	330	"
17,80	330	"
19,45	330	"
21,40	330	"
26,50	330	"
29,20	330	"
34,00	329	"
35,11	329	"
39,00	328	"
41,78	326	"
45,79	322	"
55,44	313	"
61,34	308	"
64,40	303	"
67,06	296	"

TABLEAU I (Suite)

Système binaire soude-baryte

Composition Pondérale $\text{Ba}(\text{OH})_2$ %	Température ° C	Phases solides en équilibre
69,90	292	II
73,83	286	II
76,00	278	Phase K + $\text{NaOH} - 2 \text{Ba}(\text{OH})_2$
77,90	282	$\text{NaOH} - 2 \text{Ba}(\text{OH})_2$
79,96	288	II
81,57	296	II
82,71	298	II
83,72	301	II
86,32	310	II
88,35	316	II
89,30	322	II
90,95	330	$\text{NaOH} - 2 \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$
92,07	338	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \alpha$
93,22	346	II
94,07	352	II
94,70	356	II
95,04	362	II
96,99	376	II
97,42	382	II
98,10	388	II
98,90	396	II
99,50	402	II
100,00	408	II

TABLEAU II

Cryométrie de la soude dans l'hydroxyde de baryum

Corps dissous	m	Δt	K
NaOH	0,125	5,4	43,2
M = 40	0,279	12,0	43,0
n = 1	0,427	18	42,1
	0,774	32	41,3

TABLEAU III

Diagramme de poudre de la phase NaOH-2 Ba(OH)₂

d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
7,62	5	3,58	10	2,53	35
6,70	10	3,34	10	2,45	55
6,02	35	3,19	50	2,29	15
5,47	20	2,99	30	2,01	15
3,83	100	2,62	20		

Chapitre V

SYSTEME BINAIRE

HYDROXYDE DE LITHIUM - HYDROXYDE DE BARYUM

L'étude de ce système complète la série des binaires baryte-hydroxyde alcalin et permet de préciser l'influence des caractéristiques des ions sur les phases cristallines qui résultent du mélange de ces hydroxydes.

L'étude a d'abord été faite par cryométrie au voisinage des deux hydroxydes. Cette méthode permet la mise en évidence des solutions solides et la détermination dans le cas de la lithine des données d'ordre thermodynamique telles que la constante cryométrique, l'enthalpie et l'entropie de fusion.

L'analyse thermique réalisée aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement conduit à l'établissement du diagramme d'équilibre. Les courbes de liquidus se manifestent par des phénomènes thermiques importants et sont obtenues par refroidissement avec agitation. Les phénomènes de surfusion, insignifiants à proximité de la lithine et de la baryte, sont très marqués au voisinage du composé intermédiaire non stoechiométrique et imposent alors la méthode de l'échauffement.

La thermogravimétrie, utilisée pour suivre la déshydratation de la lithine en fonction de la température, a fourni des renseignements utiles sur sa stabilité.

Enfin l'étude radiocristallographique est venue confirmer l'existence de la phase solide intermédiaire mise en évidence par l'analyse thermique.

L'hydroxyde de lithium

L'hydroxyde de lithium anhydre fond à 473°C. Cette valeur observée est en accord avec les résultats de ROLLET, COHEN-

ADAD et CHOUCROUN (2), de SHOMATE et COHEN (4).

La thermogravimétrie ainsi que la cryométrie m'ont conduit à remarquer que ce composé tend à se déshydrater lentement au voisinage du point de fusion. On constate en effet que la décomposition suivie à la thermobalance commence à être perceptible aux environs de 480°C . L'analyse thermique conduite avec une bonne sensibilité ($\frac{1}{20}$ de degré) permet de constater que des fusions successives et répétées de la lithine entraînent à chaque opération un abaissement d'environ $0,1^{\circ}\text{C}$ de la température observée. On aboutit alors à l'eutexie du système $\text{LiOH-Li}_2\text{O}$ dont la température est d'ailleurs très proche du point de fusion de l'hydroxyde. L'écart est sensiblement $0,7^{\circ}\text{C}$.

1°) CRYOMETRIE DANS LA LITHINE ET LA BARYTE

L'utilisation de la méthode cryométrique à température élevée a permis de déterminer la valeur de la constante cryométrique de la lithine anhydre, puis de calculer par la relation de VAN'T HOFF l'enthalpie molaire de fusion de ce composé. La connaissance des données thermodynamiques de la baryte a été utilisée pour mettre en évidence les solutions solides au voisinage de cet hydroxyde.

Intérêt de la méthode cryométrique

La détermination de l'enthalpie de fusion d'un corps pur peut s'obtenir de façon directe par calorimétrie. Ce n'est cependant pas la méthode la plus sûre. Pour être menée avec succès, elle exige une connaissance précise de la structure de la substance au voisinage du point de fusion. C'est ainsi que deux équipes de chercheurs américains (5) (6) qui travaillaient sur le bromure de strontium, trouvèrent à un an d'intervalle des valeurs nettement différentes d'enthalpie de fusion; l'un des groupes de recherches n'avait pas tenu compte d'une transition survenant une quinzaine de degrés avant la température de fusion.

La méthode cryométrique, qui ne fait intervenir que le phénomène de fusion lui-même, présente donc un certain avantage sur la méthode directe. Il faut cependant que le solvant et les solutés utilisés remplis-

sent certaines conditions afférentes aux règles cryométriques si l'on veut être assuré que les courbes obtenues conduisent à des résultats corrects.

A - Rappel des principes de la cryométrie

La loi bien connue de RAOULT a pour expression

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{\Delta t}{m} = Kn$$

m est la molalité du corps dissous, c'est à dire le nombre de moles de soluté dissous dans 1000 g de solvant.

Δt est l'abaissement du point de fusion du solvant.

K = constante cryométrique du solvant.

n = nombre de particules étrangères au solvant fournies par une molécule de soluté.

La courbe des abaissements molaires est construite en fonction de la molalité m . Cette courbe extrapolée à l'origine donne l'abaissement limite Kn . Le comportement du soluté en solution fixe la valeur de n (cf plus bas "choix des solutés"). On en déduit la valeur de K et à l'aide de la relation de VAN'T HOFF, la variation d'enthalpie molaire due à la fusion.

Il est intéressant de remarquer que la détermination de l'abaissement limite est assez facile avec les solvants ionisés. En effet dans les milieux ioniques fondus, les interactions entre les ions dans le solvant ne sont que très peu modifiées par l'addition d'une faible quantité de soluté ionisé. La force ionique change peu et les coefficients d'activité restent sensiblement constants. Il en résulte que les courbes d'abaissement molaire sont en général des droites horizontales ou peu inclinées, ce qui permet de déterminer la valeur de K avec plus de sécurité.

a) Choix du solvant

D'un point de vue pratique, le solvant doit réunir certaines conditions :

- être un bon dissolvant pour le corps étudié,
- ne pas entrer facilement en surfusion,
- avoir un point de fusion net et reproductible,

- ne pas posséder, au voisinage de la température de fusion, une tension de vapeur trop élevée qui amènerait des variations de concentration au cours de l'expérience,

- présenter une enthalpie de fusion petite c'est à dire une constante cryométrique élevée,

Toutes ces conditions sont généralement difficiles à réunir ; on diminue les risques d'erreurs en réalisant plusieurs séries cryométriques avec chaque soluté.

b) Choix des solutés

Pour obtenir la constante K avec une bonne précision, il est nécessaire de choisir des solutés qui répondent aux critères suivants : d'une part, ils ne doivent pas donner de solutions solides avec le solvant ; d'autre part, leur dissociation en solution doit être connue de manière à fournir sans ambiguïté le nombre n d'ions ou de particules étrangères au solvant.

Dans le cas de la formation de solution solide entre solvant et soluté, la constante cryométrique K_e obtenue expérimentalement est donnée par la relation de VAN'T HOFF :

$$K_e = K (1 - \rho)$$

K est la constante cryométrique vraie et ρ (appelé coefficient de partage) est le rapport des concentrations de l'espèce étrangère au solvant dans les deux phases : la solution solide et le liquide.

Pour diminuer le risque d'obtenir des solutions solides, on choisit des substances dont les particules étrangères présentent les plus grandes différences avec celles du solvant (par exemple des ions de dimensions très différentes).

B - Cryométrie dans la lithine

Malgré la difficulté que présente l'étude cryométrique dans la lithine (cf plus haut), j'ai repris la détermination de la constante cryométrique K de cet hydroxyde anhydre.

Le solvant utilisé, l'hydroxyde de lithium, est une base forte. On admet qu'il est complètement scindé

en deux ions Li^+ et OH^- à la fusion. Il cristallise pratiquement sans retard mais, présente une tension de vapeur non négligeable à la fusion ce qui commande de ne dépasser que de quelques degrés la température de fusion. De plus, comme tous les hydroxydes alcalins, il est très sensible à la présence de gaz carbonique et d'eau. Aussi est-il nécessaire de le préparer soigneusement et de maintenir tout au long de la manipulation une légère surpression d'azote R , au-dessus du vase cryométrique.

Le choix du soluté est fonction d'une part, de la connaissance que l'on a de sa dissociation, pour déterminer sans ambiguïté le nombre n d'ions étrangers à Li^+ et OH^- ; d'autre part, des différences géométriques que peuvent présenter ces ions avec ceux du solvant, pour diminuer le risque, d'obtenir des solutions solides. C'est pourquoi le choix s'est porté sur les solutés suivants : K_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KOH . Le nombre n des particules étrangères à l'hydroxyde de lithium, est donc de 3 pour le premier et de 1 pour les suivants ; les ions OH^- et Li^+ étant communs ne comptent pas. (théorème de STORTENBECKER) (7). Le tableau suivant donne une comparaison des dimensions des ions utilisés.

ions	Li^+	K^+	Ba^{++}	OH^-	CO_3^{--}
rayon en Å	0,78	1,33	1,35	1,53	1,97

a) Bibliographie

Il semble que la première détermination de l'enthalpie de fusion revienne à KELLEY (3) qui en 1936, exploite les résultats des diagrammes des systèmes $\text{Li OH} - \text{LiBr}$ et $\text{Li OH} - \text{LiCl}$ de SCARPA. Cet auteur obtient par le tracé de la courbe de SCHRODER - LE CHATELIER $\log N = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (9) (où T est la température absolue de la fusion du mélange et N la concentration molaire du solvant) une valeur d'enthalpie de fusion égale à 2480 cal/mole. En 1954 SHOMATE et COHEN (4) effectuent des expériences par calorimétrie directe et

ex. 100 g. de l'acide, il cristallise pratiquement

par une évaporation non refroidie à

température ambiante, le comp.

.

100

100 g.

100 g.

100 g. d'acide

100 g. d'acide

100 g. d'acide

100 g. d'acide

100 g. d'acide

100 g. d'acide

100 g.



100 g.

100 g. d'acide

100 g.

100 g. d'acide

100 g.

100 g. d'acide

trouvent 5010 calories. De même RESHETNIKOV et BARANSKAYA (10) étudiant en 1967 toute la série des alcalins, arrivent à la valeur 5290 calories pour LiOH. Enfin en 1969 RUBY (11) signale une différence entre l'enthalpie de fusion mesurée par calorimétrie : 5110 calories et celle calculée à partir des pentes des courbes des systèmes binaires LiOH-LiF, LiOH-Li₂CO₃ et LiOH-H₂O : 8,8 Kcal/mole.

b) Résultats

Les tableaux IV, V et VI pages 46 et 47 groupent les résultats expérimentaux. Les courbes (fig. 10 page 39) représentent la valeur de Kn en fonction de la molalité m. Avec Ba(OH)₂ et KOH (1) les points expérimentaux se placent sensiblement sur une horizontale et conduisent par extrapolation à une valeur de la constante K voisine de 5,5. Par contre la droite est légèrement oblique avec le carbonate de potassium et rencontre l'axe des ordonnées vers 16,4 ; le nombre de particules étrangères étant de 3, la valeur obtenue pour K est identique à celle obtenue précédemment. Compte tenu des différentes séries cryométriques l'erreur probable sur ces résultats est inférieure à 10⁻²%. La valeur de la constante cryométrique de l'hydroxyde de lithium paraît être la suivante

$$K = 5,5 \pm 0,35$$

L'enthalpie de fusion est :

$$L = \frac{R T_o^2 M_o}{1000 K} = (4.850 \pm 300) \text{ cal/mole.}$$

et l'entropie de fusion

$$S_f = \frac{L}{T_o} = (6,5 \pm 0,4) \text{ cal/mole/deg.}$$

L'étude de l'hydroxyde de lithium au voisinage de son point de fusion conduit à penser que la cryométrie n'est pas réalisée dans la lithine pure mais dans le mélange eutectique du système LiOH - Li₂O. On peut cependant considérer comme valable le résultat calculé pour l'enthalpie de fusion par suite de la grande proximité (0,7°C) entre l'eutexie

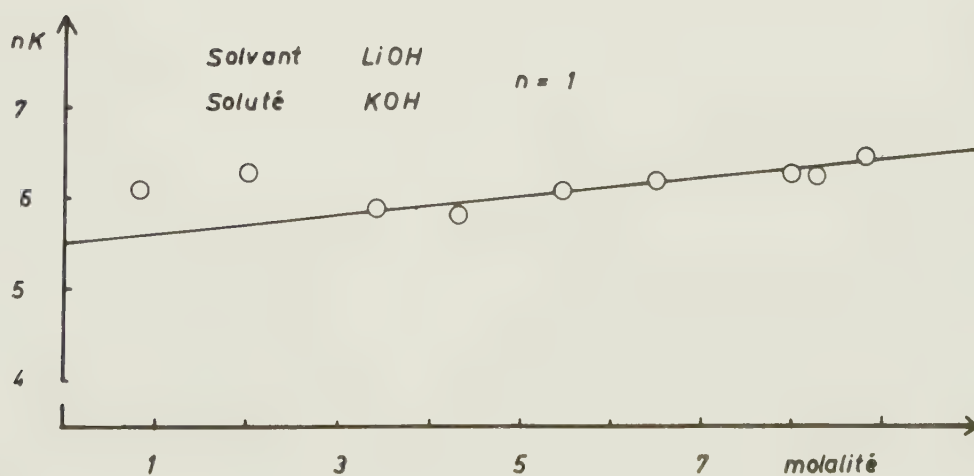
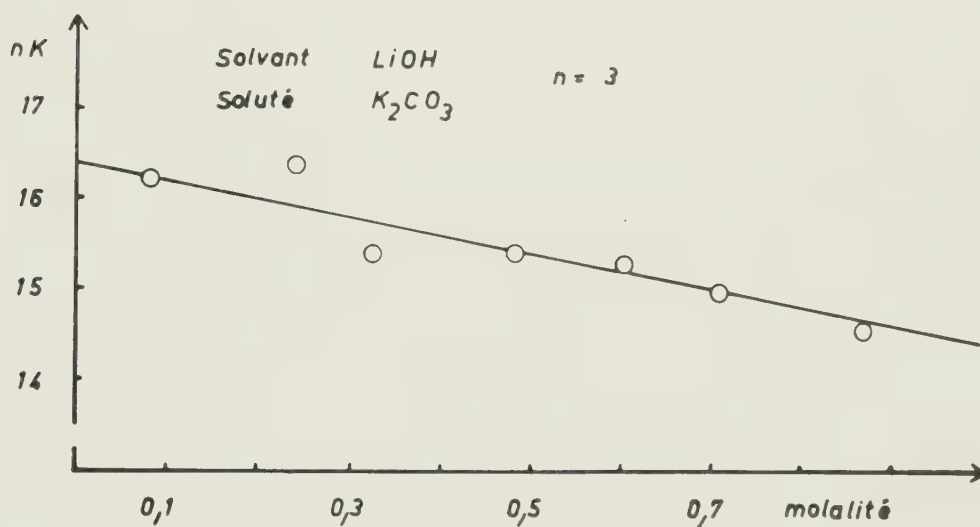
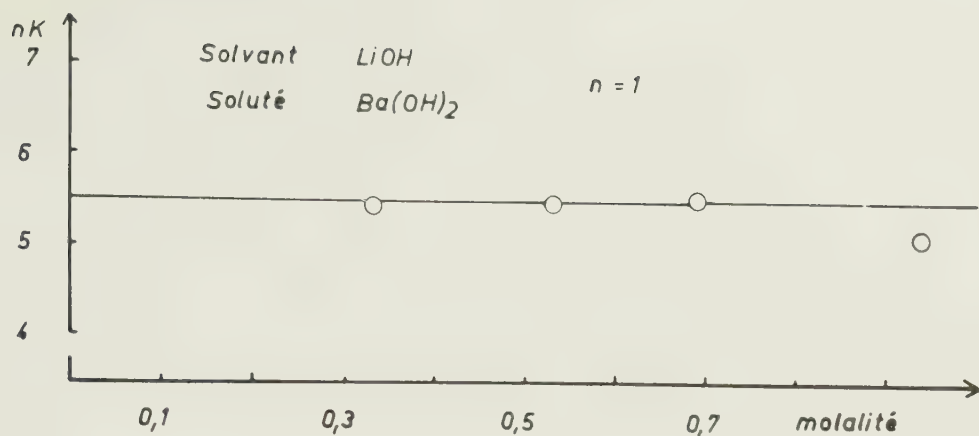


FIGURE 10 CRYOMETRIE DANS LA LITHINE

et le point de fusion de la lithine pure. L'oxyde formé par déshydratation est très peu soluble et n'altère pas sensiblement la composition du liquide.

Les résultats obtenus permettent d'évaluer la teneur pondérale d'oxyde de lithium en solution dans le liquide eutectique : $0,38 \pm 0,05\%$

C - Cryométrie dans la baryte

La lithine qui se scinde en deux ions Li^+ et OH^- présente une seule particule étrangère avec l'hydroxyde de baryum. La courbe K_e fonction de la molalité m est représentée sur la fig. 11 page 41, (tableau VII page 48). C'est une droite presque horizontale qui, extrapolée à l'origine, donne pour $K_e = 37,6$. Cette valeur est nettement plus petite que celle de la constante cryométrique de la baryte qui a déjà été évaluée à 43,4 (1). Le calcul du coefficient de partage à partir de ces deux valeurs K et K_e donne $\rho = 0,15$.

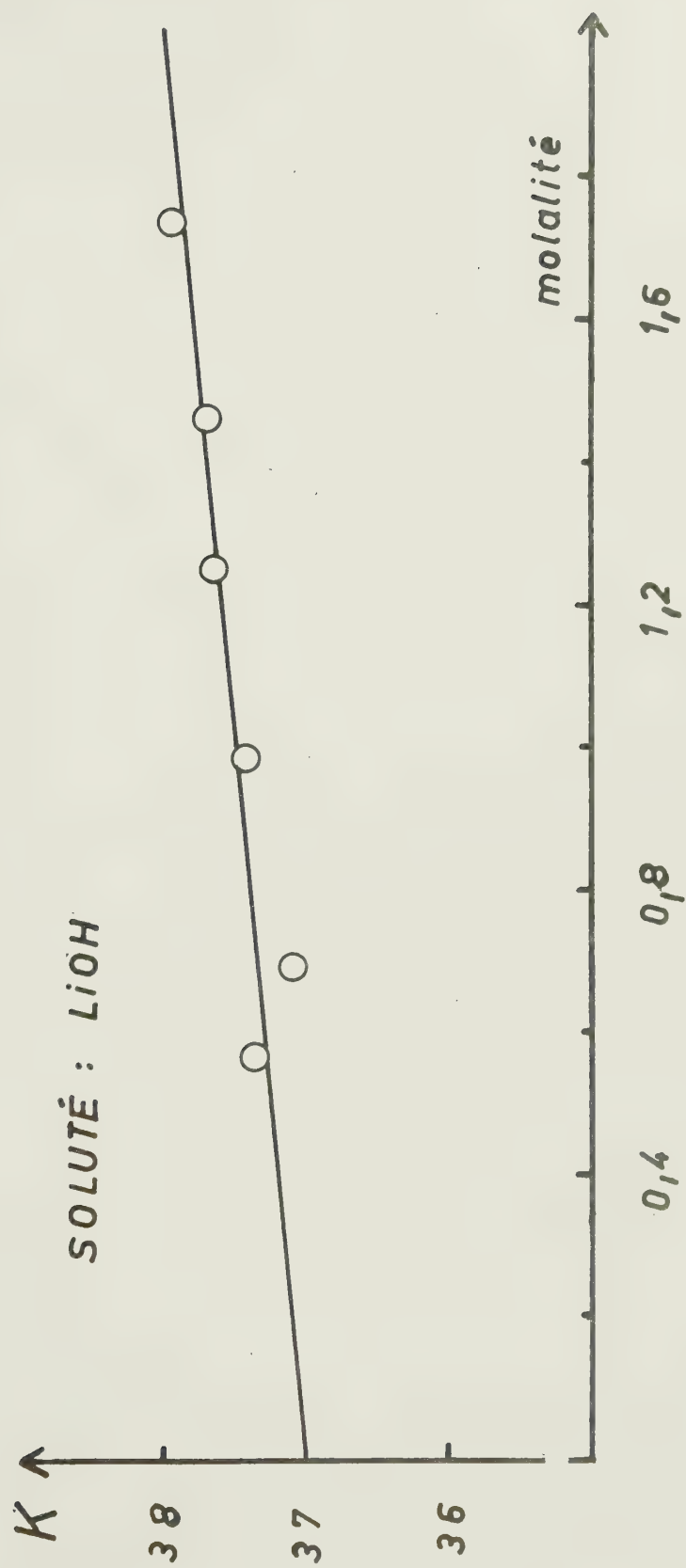
K	K_e	$1 - \rho$	ρ
43,4	37,6	0,85	0,15

On est donc en présence d'une solution solide qui couvre une zone étroite au voisinage de l'hydroxyde de baryum.

2°) ETUDE GENERALE DU SYSTEME $\text{LiOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2$

Le diagramme représenté sur la fig. 12 page 42 (tableau VIII pages 49 et 50) groupe l'ensemble des résultats. Les compositions indiquées sont molaires. La faible masse moléculaire de la lithine devant celle de la baryte (24 en face de 171,37), conduit à préférer cette échelle à celle du binaire en fonction des compositions pondérales qui donnerait un diagramme écrasé dans sa partie droite.

Le système comprend deux eutectiques à 317°C et 333°C qui délimitent une phase non stoechiométrique à fusion congruente dont la composition est voisine de $\text{LiOH} \cdot 2 \text{Ba}(\text{OH})_2$.



CRYOMÉTRIE dans la BARYTE

FIGURE 11

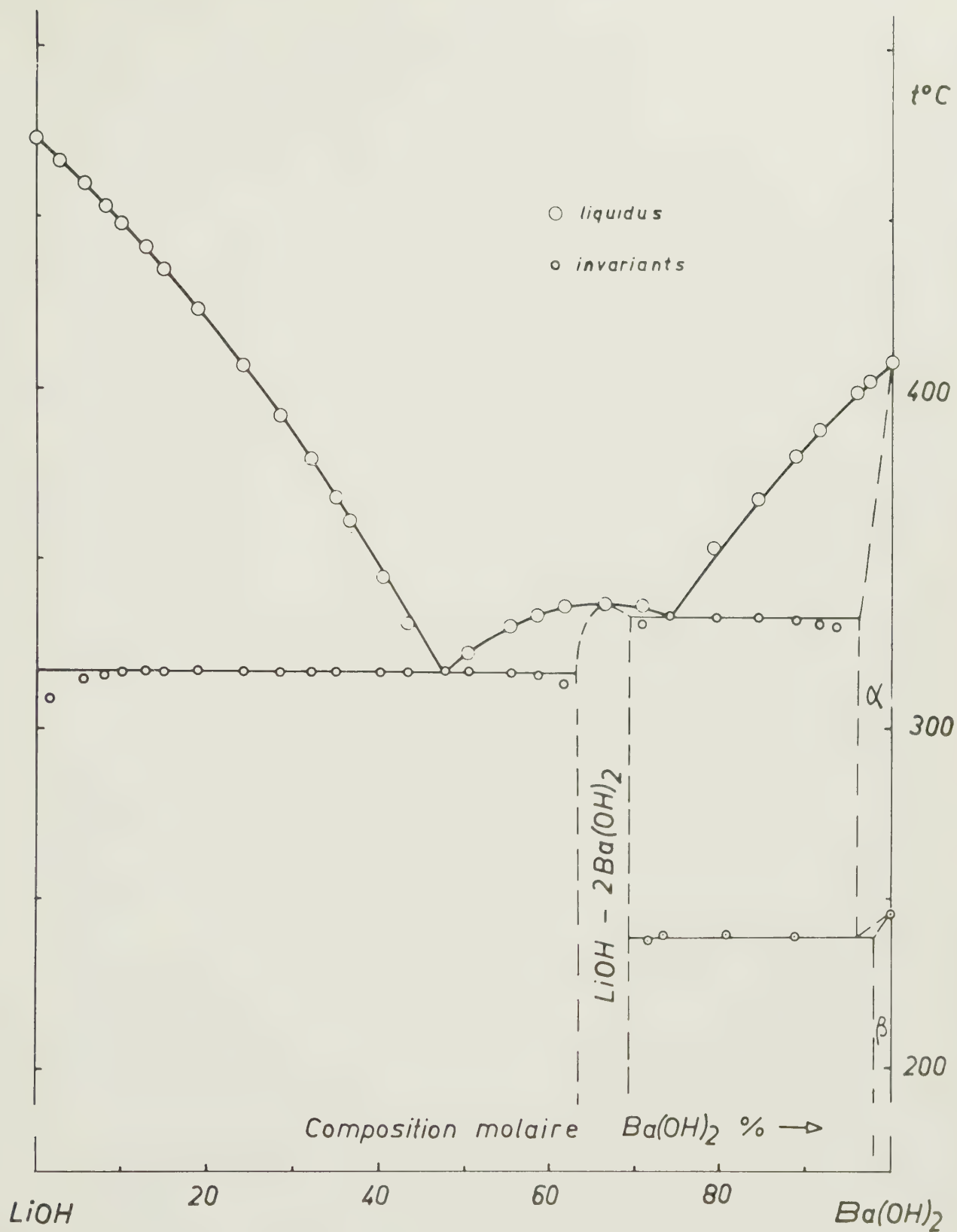


FIGURE 12

L'analyse radiocristallographique fournit pour cette phase un diagramme distinct de ceux de la lithine et de la baryte (fig. 13 page 44, tabl. IX page 51) et permet avec l'étude calorimétrique des invariants de fixer les compositions limites à 63,5 et 69,5 % . On remarque que les points de fusion des mélanges riches en lithine diminuent progressivement jusqu'au point eutectique de composition 47,7 % . Puis la branche de liquidus remonte et passe par un maximum situé à 336°C et 66,4 % , abscisse qui est voisine de la composition moléculaire du composé. Dans ce domaine les accidents thermiques sont importants, mais des surfusions notables se manifestent.

Dans la région riche en baryte, les points de fusion des mélanges diminuent rapidement jusqu'au point d'eutexie de composition 73,9 % .

Au contact de l'hydroxyde de baryum, la cryométrie conduit à envisager une zone étroite de solution solide. Ce résultat est imprévu si on se reporte aux observations faites au sujet de l'introduction de la potasse et de la soude dans le réseau de la baryte et signalées plus haut. Le faible rayon de l'ion Li^+ devant l'ion Ba^{++} , près de deux fois plus grand, est peut-être à l'origine d'un tel résultat.

3°) TRANSFORMATION DE LA BARYTE

La transformation de la baryte à 246°C, qui n'apparaît que sur les courbes d'échauffement, limite vers le bas le domaine de la phase solution solide qui a été décelée par cryométrie. On constate que la température de cette transformation diminue progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la baryte, jusqu'à un palier eutectoïde situé à 239°C et pour une composition molaire très voisine de 96 % (soit 99,4 % en poids) ce qui, avec la composition eutectique 73,9 %, correspond sensiblement au coefficient $\rho = \frac{4}{26} = 0,15$ trouvé par cryométrie. Cet eutectoïde confirme l'existence d'une solution solide formée par la variété α de la baryte. Il indique en outre que la variété β donne une solution solide dont le domaine est encore plus étroit ou, peut-être, de largeur nulle. Le graphique de Tammann permet de fixer la limite extrême de ce palier

à 69,5 % (fig. 14 page 45).

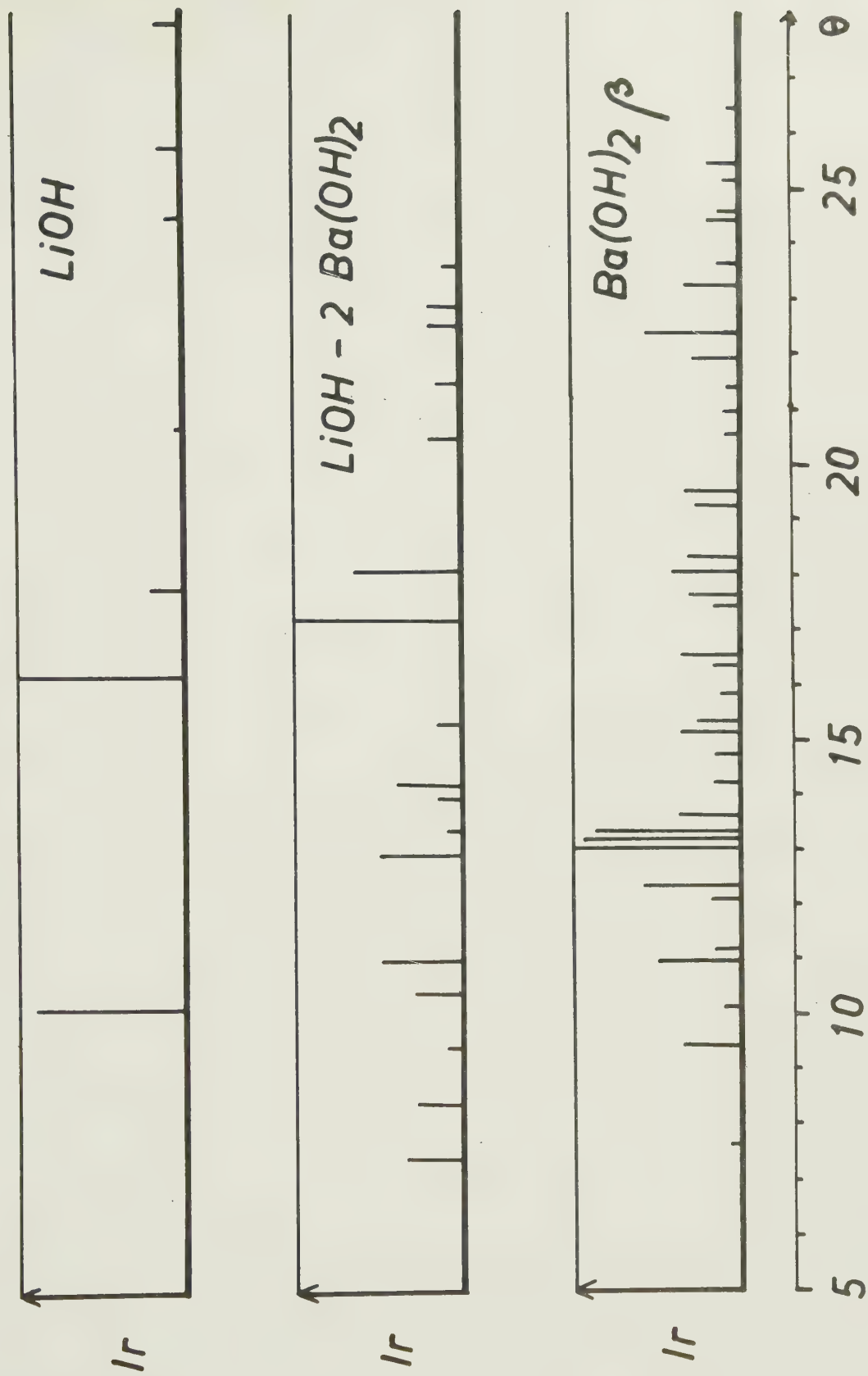


FIGURE 13

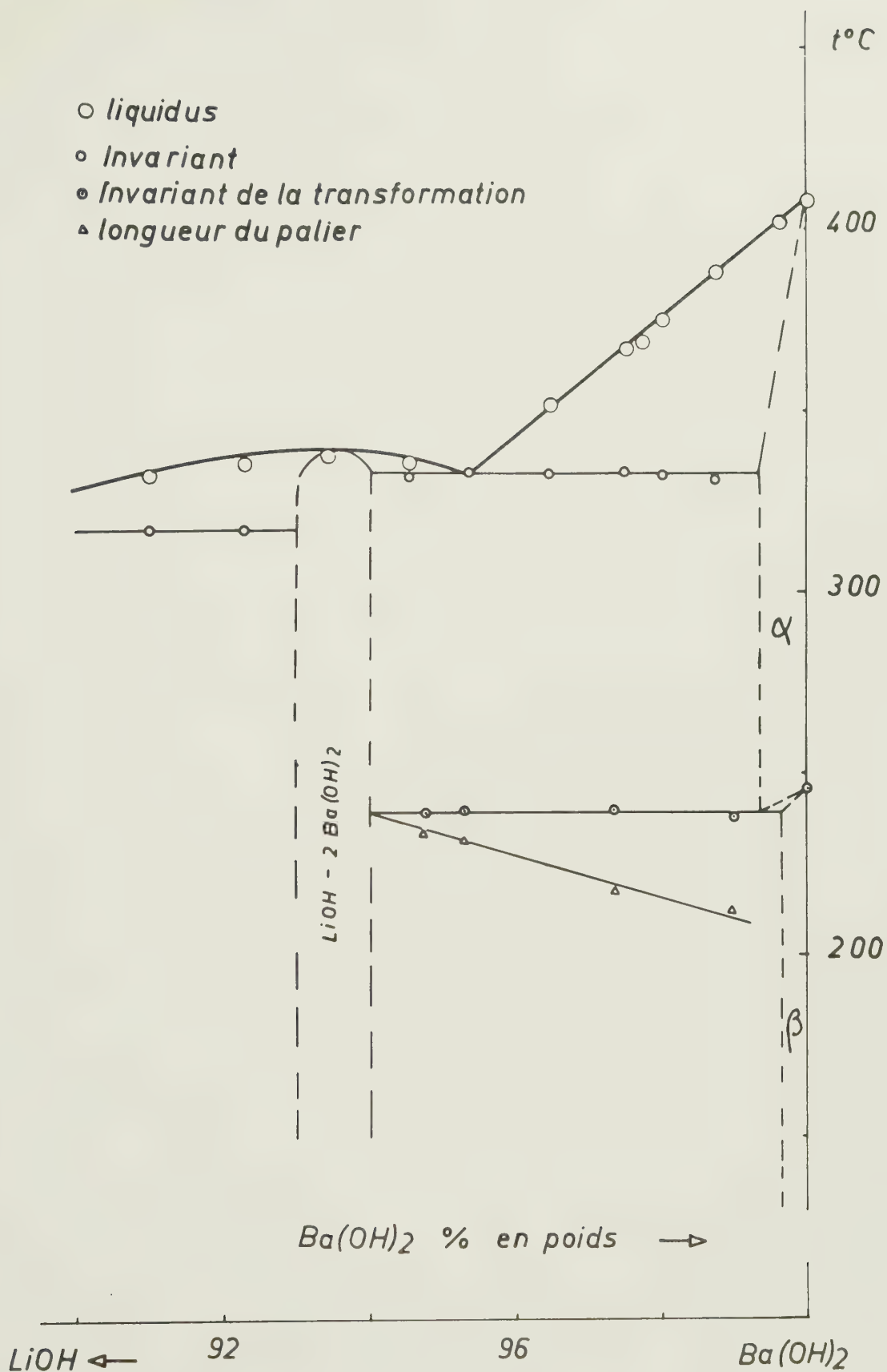


FIGURE 14

TABLEAU IV

Cryométrie de la baryte dans la lithine

Corps dissous	m	t	K
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,337	1,8	5,35
$M = 171,37$	0,532	2,9	5,4
$n = 1$	0,69	3,9	5,6
	0,94	5,0	5,3

TABLEAU V

Cryométrie du carbonate de potassium dans la lithine

Corps dissous	m	t	K
K_2CO_3	0,08	1,3	16,2
$M = 138,2$	0,237	3,9	16,45
$n = 3$	0,325	5,0	15,4
	0,48	7,4	15,4
	0,61	9,3	15,3
	0,71	10,6	15,0
	0,87	12,6	14,5

TABLEAU VI

Cryométrie de la potasse dans la lithine

Corps dissous	m	Δt	K
KOH	0,825	5	6,0
M = 56,10	2,25	14	6,2
n = 1	3,39	20	5,9
	4,31	25	5,8
	5,42	33	6,1
	6,48	40	6,2
	8,05	51	6,35
	8,23	52	6,32
	8,82	57	6,47

TABLEAU VII

Cryométrie de la lithine dans la baryte

Corps dissous	m	Δt	K
Li OH	0,402	2,7	37,6
M = 24	0,96	6,5	37,9
n = 1	1,247	8,4	37,8
	1,75	11,9	38,0
	2,36	15,7	37,3
	3,07	20,5	37,5

TABLEAU VIII

Système hydroxyde de lithium - hydroxyde de baryum

Compositions molaire	Température	Phases solides en équilibre
0	473	Li OH
0,30	472	"
0,80	471	"
1,25	470	"
1,62	469	"
2,21	468	"
2,78	466	"
3,47	464	"
5,68	459	"
8,0	453	"
9,8	448	"
12,8	441	"
14,8	435	"
18,7	423	"
23,9	407	"
28,3	392	"
36,6	361	"
40,3	344	"
43,4	331	"
46,5	317	"
47,7	317	LiOH + LiOH - 2 Ba(OH) ₂
50,38	322	LiOH - 2 Ba (OH) ₂
55,35	330	"
58,56	333	"
61,75	336	"
62,62	336	"
66,5	336,5	"
70,85	335,5	"

TABLEAU VIII (Suite)

Système hydroxyde de lithium - hydroxyde de baryum

Compositions molaires	Température	Phases solides en équilibre
72,5	334	Li OH - 2 Ba (OH) ₂
73,9	333,5	LiOH-2 Ba(OH) ₂ +Phase α
79,35	352	Phase α
84,45	367	"
85,85	369	"
89,58	382	"
90,45	384	"
93,4	392	"
95,26	397	"
96,13	349	"
97,34	402	"
100	408	Ba (OH) ₂ α

TABLEAU IX

Diagramme de poudre du composé $\text{Li OH} - 2 \text{ Ba (OH)}_2$

d (Å)	I/I
6,0	35
5,27	30
4,71	10
4,26	30
4,03	50
3,44	50
3,33	10
3,19	15
3,13	40
2,91	15
2,60	100
2,47	65
2,19	20
2,10	15
2,00	20
1,97	20
1,92	10

Chapitre 'VI

SYSTEME BINAIRE

HYDROXYDE DE SODIUM - HYDROXYDE DE POTASSIUM

Ce système bien que déjà exploré par plusieurs auteurs, a été examiné au cours de ce travail, d'abord dans un but de vérification et ensuite pour contrôler les possibilités de formation de solutions solides entre les hydroxydes d'une même famille.

Le système a été étudié pour la première fois par HEVESY en 1910 (12). Selon cet auteur, il se forme une série continue de solutions solides entre la soude et la potasse, et le liquidus passe par un minimum situé à 187°C pour une composition moléculaire voisine de 50%. NEUMANN et BERGVE (13) en 1954 parviennent à des conclusions semblables, mais fixent le minimum plus bas à 167°C.

Il faudra attendre les travaux de RESHETNIKOV et VILUTIS (14) en 1959 puis d'OTTO et SEWARD (15) en 1964 pour obtenir des résultats concordants mais totalement différents de ceux des premiers auteurs cités. Ces travaux récents constatent en effet l'existence d'une eutexie qui occupe presque toute la largeur du système. A proximité de l'hydroxyde de potassium un domaine de solution solide apparaît. Aucune phase solide intermédiaire ne se manifeste.

J'ai repris l'étude de ce binaire en m'attachant particulièrement aux mesures cryométriques au voisinage des deux hydroxydes. L'analyse thermique directe conduite au refroidissement a permis d'établir le diagramme d'équilibre et l'examen radiocristallographique est venue confirmer les résultats.

La soude et la potasse

Les deux produits de départ : soude et potasse possèdent des caractéristiques comparables. Ils montrent tous deux un phénomène de dimorphisme avec une transformation réversible respectivement à

297°C (2) et à 244°C (1). Ils fondent sans altération à 321°C (Na OH) (2) et 405°C (KOH) (1). Les formes α de ces deux hydroxydes, stables aux points de fusions, sont du type cubique NaCl, tandis que les formes β sont orthorhombiques mais de structure inconnue (3)(16). Une différence importante dans les rayons cationiques existe avec 0,98 Å pour Na⁺ en face de 1,33 Å pour K⁺. De ce fait une miscibilité totale à l'état solide paraît peu probable. Dans le système Na Cl - KCl la miscibilité n'est complète qu'au-dessus de 400°C. Elle est quasi-nulle à la température ordinaire.

1°) CRYOMETRIE DANS LA POTASSE

a) Bibliographie

A l'exception du résultat obtenu par HEVESY en calorimétrie directe : 1606 calories (12), les valeurs d'enthalpie de fusion proposées pour la potasse reposent sur la méthode cryométrique. En 1936 KELLEY (17) utilise les données du système KOH - IK tracé par SCARPA et à l'aide du graphique de SCHRÖDER-LE CHATELIER trouve 1980 calories. On peut noter que ce résultat repose sur une potasse encore hydratée cristallisant 25°C en dessous du point de fusion. En 1949 SEWARD et MARTIN (18) étudient l'action du carbonate de potassium sur la potasse et proposent 1870 calories. Ces deux dernières mesures conduisent à des valeurs de la constante cryométrique qui sont respectivement 27,9 et 26,4. Enfin en 1967 MICHAUD (1) utilise une potasse soigneusement déshydratée et plusieurs solutés: il donne comme valeur de la constante cryométrique $K = 24,2 \pm 0,8$ ce qui représente une enthalpie de fusion de 2130 ± 70 cal/mole.

b) Résultats :

Le tableau X donne les résultats cryométriques obtenus avec la soude considérée comme soluté. L'hydroxyde de sodium scindé en deux ions Na⁺ et OH⁻ présente une seule particule étrangère au solvant. La courbe K_e fonction de la molalité m est représentée sur la fig. 15 page 54. La valeur extrapolée pour $m = 0$ donne $K_e = 19,9$. Si

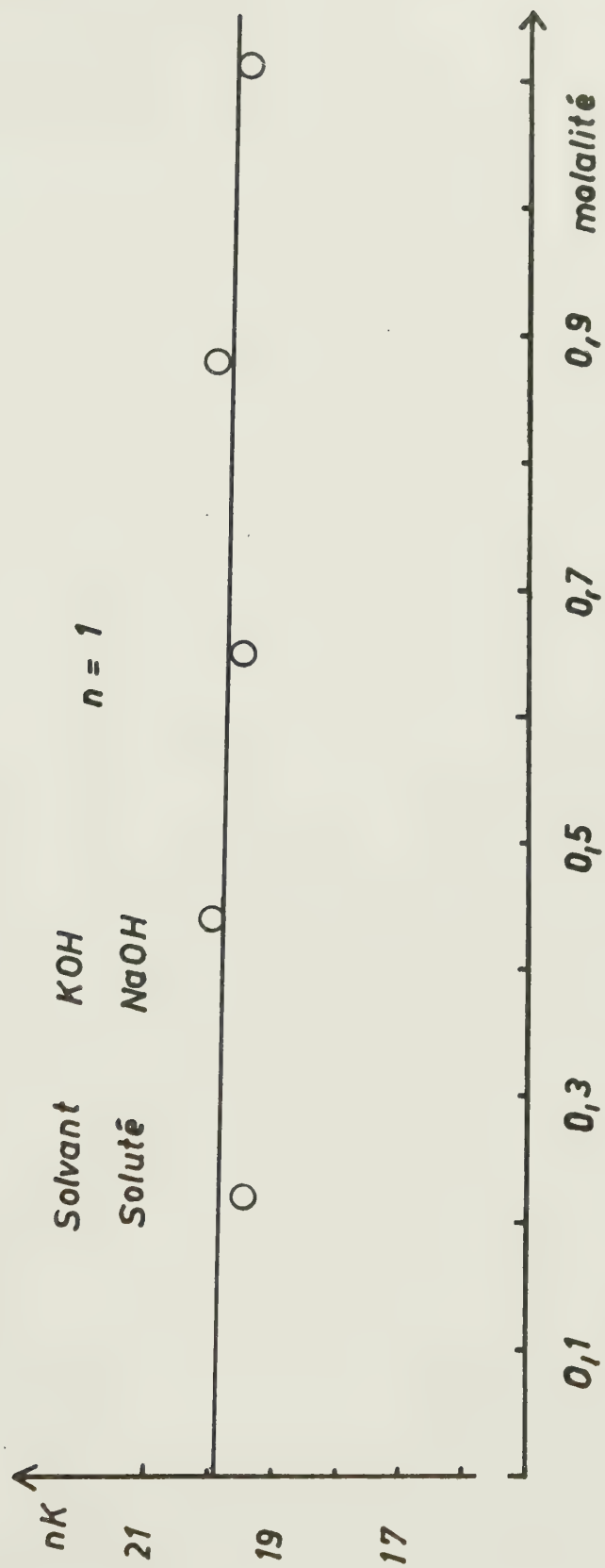


FIGURE 15 CRYOMETRIE DANS LA POTASSE

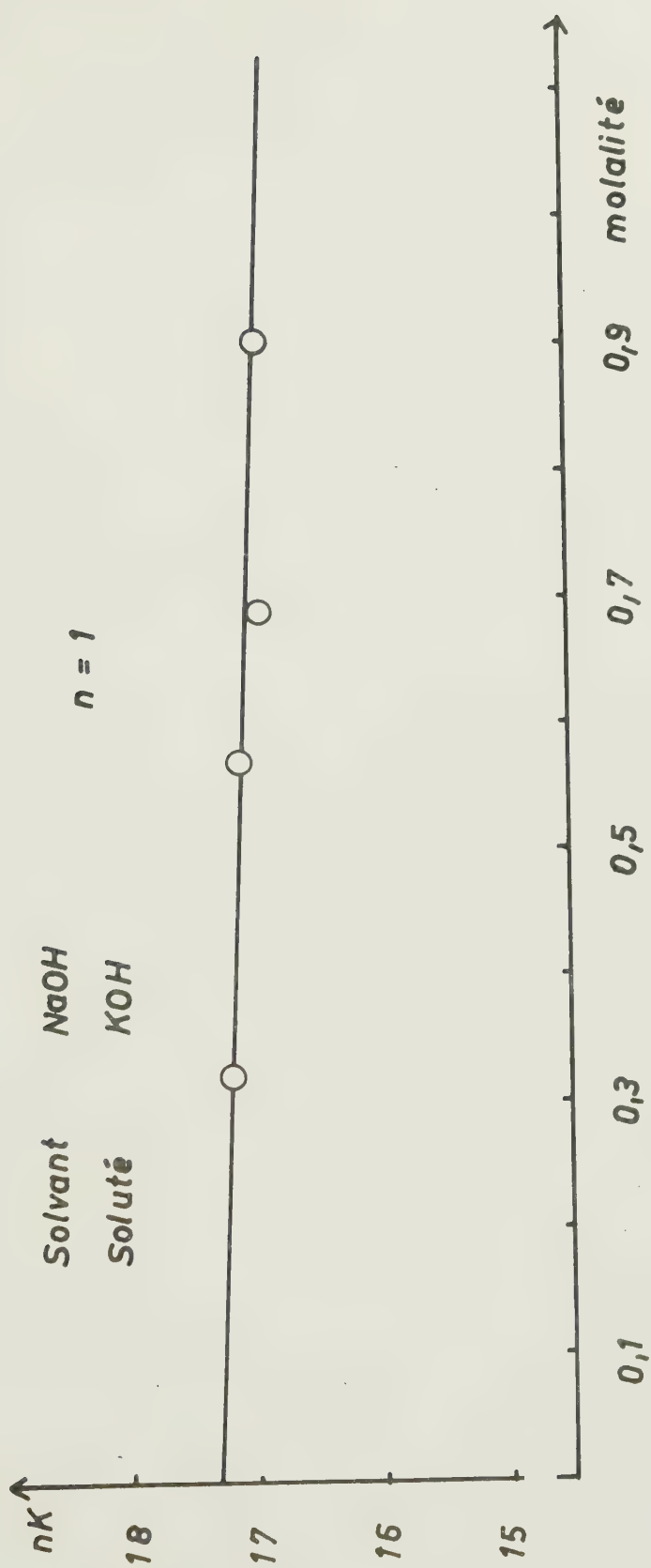


FIGURE 16 CRYOMETRIE DANS LA SOUDE

on la compare à celle obtenue par MICHAUD $K = 24,2$. (1), on est conduit à envisager une solution solide au voisinage de la potasse. Le calcul du coefficient de partage à partir de ces 2 valeurs K et K_e donne

$$p = 0,18.$$

2°) CRYOMETRIE DANS LA SOUDE

a) Bibliographie

En 1910 VON HEVESY (12) mesure pour la première fois à l'aide d'un calorimètre à glace l'enthalpie de fusion de la soude et trouve 1602 calories par mole. En 1936 KELLEY (17) utilise les données des systèmes binaires dressés par SCARPA, RETORTILLO et MOLES et obtient une série de résultats compris entre 1830 et 2980 calories.

Depuis, de nombreux auteurs ont cherché à déterminer l'enthalpie de fusion de la soude, soit directement par calorimétrie, soit calculée à partir d'un diagramme de phase ; ils obtiennent des valeurs voisines de 1600 calories. Ainsi en 1942 SEWARD (19) étudiant le système $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ dans la région riche en soude donne 1670 calories. DOUGLAS et DEVERS (20) en 1954 obtiennent par calorimétrie 1520 calories. En 1956 POPOV et GINZBURG proposent 1630 calories (21). Les calculs d'OTTO et SEWARD (15) à la suite de l'étude du système soude-potasse fournissent 1560 calories. Enfin RESHETNIKOV et BARANSKAYA (40) en 1967 obtiennent 1575 calories.

b) Résultats

Le tableau XI page 59 donne les résultats cryométriques obtenus avec la potasse comme soluté et la soude comme solvant. L'hydroxyde de potassium ne présente qu'une seule particule étrangère à l'hydroxyde de sodium.

La courbe K fonction de la molalité m est représentée sur la fig. 16 page 54. C'est une droite presque horizontale qui extrapolée à l'origine conduit à $K_e = 17,3 \pm 0,9$. L'enthalpie de fusion (calculée à l'aide de cette valeur de K et de la formule de VAN'T HOFF)

est $L = \frac{RT_o^2 M_o}{1000K} = (1630 \pm 90) \text{ cal.}$ Ce résultat est voisin, aux erreurs

d'expérience près, de ceux indiqués, plus haut. On peut donc penser qu'au voisinage de la soude le domaine d'une solution solide est extrêmement étroit. En effet, si on prend pour L la valeur 1520 qui donne $K=18,6$, le coefficient ρ obtenu avec $K_e = 17,3$ devient 0,07 ce qui indique un domaine insignifiant.

3°) ETUDE GENERALE DU SYSTEME

Le tableau XII(p.60et61) présente les résultats obtenus avec les différents mélanges utilisés et le diagramme de l'ensemble du système est représenté sur la fig. 17 page 57. Les compositions sont données en pourcentage pondéral d'hydroxyde de potassium. Les limites des domaines de solutions solides qui n'ont pu être obtenues expérimentalement sont indiquées approximativement par des lignes discontinues. On observe une eutexie entre les deux hydroxydes; elle se situe à 170°C et est limitée de part et d'autre par des domaines de solutions solides dont le plus large se trouve du côté de la potasse (près de 5%). Le point eutectique est à 59% de KOH en poids soit 50% en moles.

Un tel résultat m'a conduit à penser qu'il pouvait exister un composé de formule $\text{Na OH} \cdot \text{KOH}$. Une étude aux rayons X a été entreprise mais elle n'a pas confirmé cette hypothèse et de même celle de l'existence d'une autre combinaison entre la soude et la potasse.

Comme l'a montré l'étude cryométrique, une zone de solution solide de type cubique faces centrées apparaît au voisinage de l'hydroxyde de potassium. Ce domaine de solution solide entraîne l'abaissement progressif de la transformation jusqu'à un palier métatectique situé à 244°C qui correspond à l'équilibre (phase $\alpha \rightleftharpoons$ phase β + liquide). Les phases intervenant dans ces réactions ont pour composition : phase $\alpha = 91\%$, phase $\beta = 96\%$, liquide = $71,5\%$.

Au-dessous de la transformation, la solution solide occupe une zone plus étroite. Sa structure est celle de la variété de la potasse

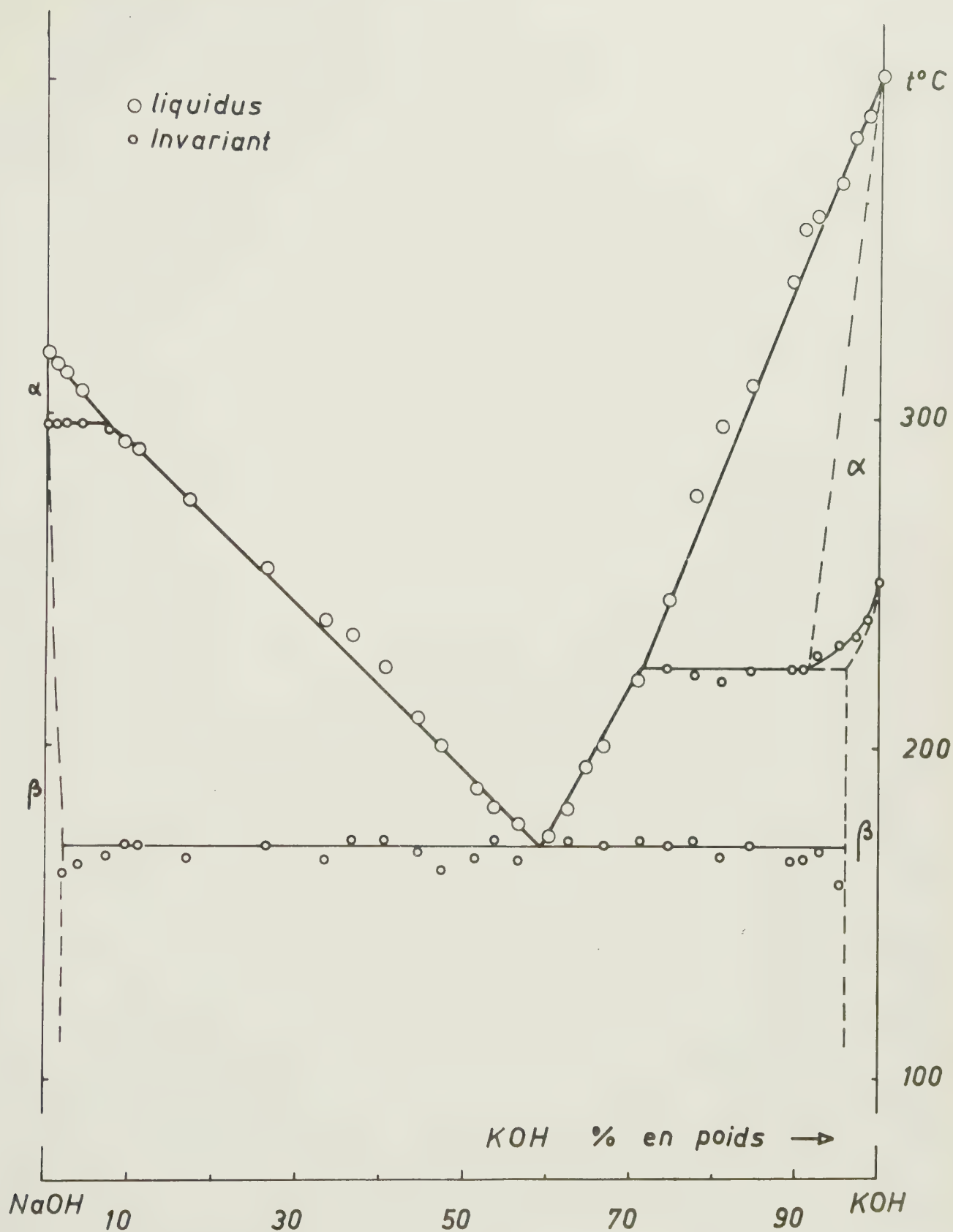


FIGURE 17

stable à la température ordinaire (maille orthorhombique). L'étude radio-cristallographique à la température ordinaire met en évidence ce domaine.

Au voisinage de l'hydroxyde de sodium, la transformation de la soude ne subit pas d'abaissement perceptible. Cette observation confirme les résultats obtenus par cryométrie. Il n'y a pas de solution solide de manière sensible au voisinage de la soude du moins au-dessus de la transformation de cet hydroxyde.

Par contre l'analyse thermique met en évidence une zone limitée à 2°/° de solution solide au voisinage de l'eutectique.

TABLEAU X

Cryométrie de la soude dans la potasse

Corps dissous	m	Δt	K
Na OH	0,221	4,3	19,45
M = 40	0,447	9,0	20,2
n = 1	0,652	12,7	19,45
	0,879	17,5	19,9
	1,114	22,0	19,3

TABLEAU XI

Cryométrie de la potasse dans la soude

Corps dissous	m	Δt	K
KOH	0,326	5,6	17,2
M = 56,1	0,579	9,90	17,15
n = 1	0,692	11,70	16,9
	0,902	15,30	16,95
	1,163	19,60	16,75

TABLEAU XII

Système hydroxyde de sodium - hydroxyde de potassium

Compositions pondérales	Température	Phases solides en équilibre
0,	321	Na OH α
0,43	317	"
1,00	315	"
1,82	313	"
3,93	307	"
7,15	297	NaOH $\alpha \rightleftharpoons$ NaOH β
9,01	291	NaOH β
9,68	290	"
16,80	274	"
26,08	254	"
33,44	232	"
36,14	226	"
40,16	219	"
44,36	209	"
47,84	199	"
51,48	187	"
53,30	182	"
56,28	177	"
59,75	172	sol.sol. (KOH β)
62,29	180	"
64,30	194	"
66,21	200	"
70,57	221	"
74,23	245	sol.sol. (KOH α)
77,44	277	"
80,81	298	"
84,50	310	"
89,68	342	"

TABLEAU XII (Suite)

Système hydroxyde de sodium-hydroxyde de potassium

Compositions pondérales	Température	Phases solides en équilibre
90,67	358	sol.sol.(KOH α)
92,40	362	"
95,08	372	"
96,97	386	"
98,97	392	"
100	405	KOH α

Chapitre VII

ETUDE COMPARATIVE DES SYSTEMES
HYDROXYDE ALCALIN - BARYTE ET SOUDE - POTASSE

Avant d'entreprendre un examen comparatif de ces systèmes, il est bon de rappeler brièvement les caractéristiques de ces hydroxydes ainsi que celles de leurs ions.

1°) RAPPEL DES PROPRIETES DES HYDROXYDES
ALCALINS, DE LA BARYTE ET DE LEURS IONS

Tous ces hydroxydes sauf la lithine présentent un phénomène de dimorphisme.

La potasse et la baryte fondent à des températures très voisines (405° et 408°C respectivement) et leurs transformations se situent à des températures très proches 244°C et 246°C (1). Dans l'état solide les forces de cohésion sont donc du même ordre de grandeur.

La soude fond à 321°C après avoir subi une transformation 24°C plus bas (2). Les structures de la soude et de la potasse sont comparables. Pour ces deux constituants, la forme α (haute température) est de type Na Cl, tandis que la forme β (basse température) cristallise dans un système orthorhombique proche de quadratique (3) (16). La baryte présenterait pour les deux variétés un système orthorhombique (22) (23). Enfin la lithine se différencie des autres hydroxydes alcalins. Elle cristallise dans le système quadratique de type Pb O (24) (25).

La coordinence y est 4 pour l'ion Li^{+} alors qu'elle est 6 pour les ions Na^{+} et K^{+} dans la soude et la potasse cubiques. Le point de fusion (473°C) est relativement élevé. Les dimensions des ions sont les suivantes (valeurs empiriques de Goldschmidt) :

ions	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Ba^{++}	OH^{-}
Rayons en Å	0,78	0,98	1,33	1,35	1,53

L'anion OH^- , de structure polyatomique, est assimilable à une sphère dans le cas des variétés cubiques de la soude et de la potasse, car il peut acquérir une telle symétrie par libre rotation. On peut admettre que c'est la perte de cette liberté de rotation qui est responsable de l'apparition des variétés orthorhombiques de ces deux hydroxydes.

Les rayons des ions d'une même famille, (en l'occurrence les alcalins) vont en augmentant avec leur masse. Ainsi Li^+ a un rayon presque deux fois plus petit que K^+ , soit un volume égal au cinquième de celui de ce cation.

Quant au cation baryum, du fait de sa charge double qui réduit fortement son rayon, il se trouve qu'il possède des dimensions très voisines de celles de l'ion K^+ . Ce résultat est à rapprocher des points de fusion et de transformation de la potasse et de la baryte qui sont presque les mêmes.

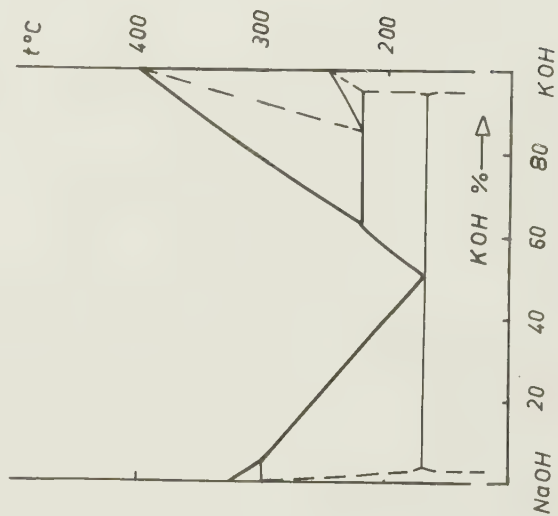
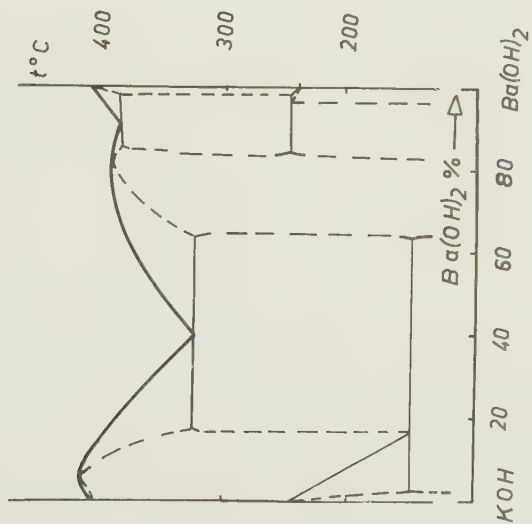
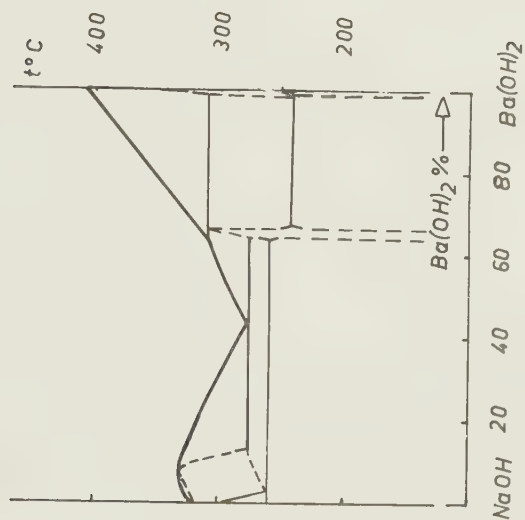
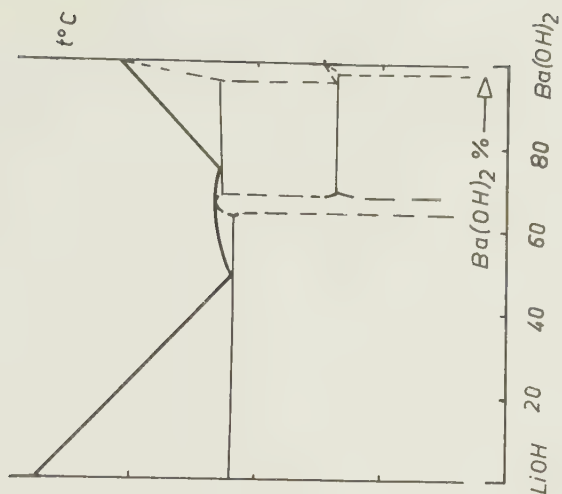
2°) COMPARAISON DES SYSTEMES



Ces systèmes sont représentés sur la figure 18 page 64 où les compositions sont portées sur une échelle moléculaire. Ils présentent de grandes analogies.

Du côté de l'hydroxyde alcalin, on observe une large zone de solution solide qui est caractérisée par un maximum de la courbe de liquidus. La structure de cette variété de cristaux mixtes est un arrangement cubique à faces centrées. Cette maille se retrouve dans tout le domaine. Elle présente des lacunes cationiques par suite de la valence double du baryum et correspond sensiblement à la formule :

$\left[\text{M}^+{}_2 - 2x \text{Ba}_x^{++} \square \right] \left[\text{OH}^- \right]_2$. Cette phase est cependant plus étendue dans le cas de la potasse dont les cations possèdent un rayon très voisin de celui de l'ion alcalino-terreux. Sa limite extrême est de 18°/° en moles dans le système $\text{KOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$ en face de 13°/° avec la soude.



TOUS LES POURCENTAGES
SONT EXPRIMÉS EN MOLES

La présence de cette solution solide entraîne l'abaissement progressif de la transformation jusqu'à un eutectoïde qui se manifeste encore aux faibles concentrations en $\text{Ba}(\text{OH})_2$. La structure orthorhombique des variétés β des hydroxydes alcalins ne semble pas favoriser la formation de solutions solides. Celles-ci se réduisent à une bande très étroite au contact de la potasse et semblent inexistantes dans les mélanges soude-baryte.

A l'autre extrémité du système, l'étude cryométrique montre qu'il existe dans le binaire $\text{KOH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$ une zone étroite de solution solide à proximité du point de fusion de la baryte. La présence d'un péritectoïde au voisinage de la transformation permet de conclure que ce domaine est un peu plus étendu aux basses températures. Cette bande étroite de cristaux mixtes contenant la potasse devient presque inexistante avec la soude.

Enfin une phase solide intermédiaire qui va être examinée plus loin se manifeste dans les deux diagrammes ; son domaine est notablement plus étendu dans le cas de la potasse.

L'allure générale de ces deux binaires est donc sensiblement la même. Mais le remplacement de K^+ par Na^+ conduit à une réduction importante des domaines de solutions solides d'un système à l'autre.

3°) COMPARAISON DES SYSTEMES

$\text{Na OH} - \text{Ba}(\text{OH})_2$ et $\text{Na OH} - \text{KOH}$

Les diagrammes sont présentés sur la figure 18 page 64. Bien que les ions K^+ et Ba^{++} aient des dimensions voisines, on constate que le large domaine de solutions solides obtenues du côté de la soude cubique par addition de la baryte est pratiquement inexistant avec l'addition de potasse. Inversement la soude β (orthorhombique) qui ne donne pas de solution solide avec la baryte montre un petit domaine par introduction de potasse.

Ce résultat est à rapprocher du travail réalisé par DELBOVE (26) sur la formation des solutions solides dans les fluorures alcalino-terreux. Etudiant le remplacement d'un cation alcalino-terreux

par un cation de la même famille, cet auteur remarque que la probabilité d'introduction dans la maille cristalline d'un cation alcalino-terreux étranger ne dépend que du facteur géométrique. Par contre la possibilité d'introduction d'un cation d'une colonne voisine dans la maille renfermant un cation alcalino-terreux semble lié à sa charge. Il constate ainsi que la probabilité de passage de l'ion La^{+++} dans le réseau de Ca F_2 est plus grande que celle d'un ion alcalino-terreux de dimensions égales.

La comparaison des systèmes $\text{Na OH} - \text{Ba (OH)}_2$ et $\text{NaOH} - \text{KOH}$ conduit à des remarques identiques. L'introduction de l'ion Ba^{++} (de charge supérieure) dans le réseau de la soude de type c.f.c. est bien plus facile que celui de l'ion K^+ bien que la potasse à cette température appartienne au même groupe d'espace que celui de la soude.

A l'autre extrémité de ces deux systèmes c'est à dire du côté de la baryte ou de la potasse, les résultats sont différents. Dans le système soude - potasse, la cryométrie ainsi que l'abaissement de la température de la transformation de KOH mettent en évidence une large zone de solution solide alors que celle-ci est très réduite au voisinage de Ba (OH)_2 . Il apparaît que l'introduction des ions Na^+ est bien plus facile dans le réseau de la potasse que dans celui de la baryte.

DELBOVE constate que l'intervention dans un réseau ionique alcalino-terreux, des ions alcalins (charge moindre) donne beaucoup plus difficilement des solutions solides. La probabilité de passage d'un ion alcalin dans un réseau d'ion alcalino-terreux lui paraît considérablement plus petite que le processus inverse. Ce phénomène serait dû à la difficulté que présente la création de lacunes anioniques nécessitées par le maintien de la neutralité électrique.

L'introduction des ions Na^+ est plus facile dans le réseau de la potasse qu'à l'inverse l'introduction des ions K^+ dans la soude. On remarque que malgré l'identité de charge des ions sodium et potassium, la similitude de structure de ces hydroxydes et la quasi-symétrie du

système NaOH - KOH (qui présente un eutectique à 50°/• en moles), la formation de solution solide est plus aisée par l'insertion d'un ion plus petit (Na^+) que celui qu'il remplace (K^+). On peut rapprocher ce résultat des observations de PENKALA (27) qui a comparé des séries de binaires du type MOH - MX (M étant un alcalin Li, Na ou K et X un halogène F, Cl, Br ou I).

4°) COMPARAISON DES TROIS SYSTEMES

HYDROXYDE ALCALIN - BARYTE

Ces trois systèmes ont en commun : une phase intermédiaire non stoechiométrique.

Avec la soude et la lithine, le domaine de cette solution solide est étroit et se place sensiblement à la composition : $\text{MOH} \cdot 2\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Dans le binaire potasse - baryte, les limites des paliers d'eutexie que le graphique de TAMMANN fixe aux environs de 64°/• en moles pour l'eutexie 325°C et 85°/• pour l'eutexie 385°C, conduisent à admettre un large domaine pour la phase solide intermédiaire. La branche de liquidus passe par un maximum situé vers 81°/•, composition qui correspondrait sensiblement à une composition moléculaire $\text{KOH} \cdot 4\text{Ba}(\text{OH})_2$. Mais cette observation est dépourvue de signification quant à la nature intime de la phase. Dans les deux autres systèmes comportant LiOH ou NaOH, l'élargissement de la zone de solution solide conduit à attribuer à la structure de la phase intermédiaire la formule $\text{MOH} \cdot 2\text{Ba}(\text{OH})_2$ (66°/• en moles). Celle-ci peut être admise provisoirement dans le cas de la potasse.

L'allure générale de ces trois diagrammes permet de constater une différence très marquée entre le système LiOH - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ d'une part et les deux autres binaires d'autre part.

Du côté de l'hydroxyde alcalin, le domaine de la solution solide très étendu au voisinage de la potasse et de la soude, disparaît totalement au contact de la lithine. Celle-ci n'est d'ailleurs pas

cubique et possède une autre coordinence.

Du côté de la variété α de la baryte, une petite zone de cristaux mixtes se manifeste cependant avec le lithium. Cette zone est plus large que celles qui sont observées avec la potasse et surtout la soude, cette dernière offrant un domaine quasi-nul.

La faible dimension de l'ion Li^+ devant l'ion Ba^{++} est peut être à l'origine d'un tel comportement.

RESUME et CONCLUSIONS

Le présent travail apporte une contribution à l'étude de l'influence manifestée par les cations de charge et de dimension différentes sur les phases cristallines qui résultent du mélange d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux. Dans ce but les systèmes binaires $\text{Na OH} - \text{Ba (OH)}_2$, $\text{Li OH} - \text{Ba (OH)}_2$ et $\text{Na OH} - \text{KOH}$ ont été examinés.

L'utilisation de la baryte a imposé de reprendre l'étude du dimorphisme de ce corps déjà mis en évidence par MICHAUD en 1966. Si la transformation située à 246°C se fait aisément à l'échauffement, elle demande un traitement particulier (recuit à 90°C et présence de traces d'eau) pour s'effectuer en sens inverse.

L'étude du binaire $\text{Na OH} - \text{Ba (OH)}_2$ montre que ce système présente de grandes analogies avec le diagramme d'équilibre $\text{KOH} - \text{Ba (OH)}_2$ (1). Du côté de l'hydroxyde alcalin, on observe une large zone de solution solide cubique caractérisée par un maximum de la courbe des liquidus. Cette phase est cependant plus étendue dans le cas de la potasse dont le cation possède un rayon très voisin de celui de l'ion baryum ($1,33$ et $0,98 \text{ \AA}$ respectivement pour les cations K^+ et Na^+ en face de $1,35 \text{ \AA}$ pour l'ion Ba^{++}).

Le passage de K^+ à Na^+ conduit donc à une réduction sensible des domaines de solutions solides d'un système à l'autre ; Ce résultat se retrouve dans la région riche en baryte où la bande étroite de cristaux mixtes obtenus avec la potasse, devient inexistante avec la soude.

Une phase solide intermédiaire non stoechiométrique se manifeste comme dans le cas du système $\text{KOH} - \text{Ba (OH)}_2$. Sa composition est voisine de $\text{Na OH} \cdot 2 \text{ Ba (OH)}_2$.

Il en est de même avec le système $\text{Li OH} - \text{Ba (OH)}_2$ dont le diagramme met en évidence une phase non stoechiométrique

à fusion congruente de formule identique $\text{LiOH} \cdot 2\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Avec la lithine l'allure du diagramme d'équilibre est modifiée contrairement aux résultats obtenus avec la soude et la potasse : l'étude cryométrique révèle dans la région riche en baryte une zone étroite mais relativement plus étendue de solution solide. Du côté de la lithine on n'observe pas de solution solide. La cryométrie dans la lithine est rendue délicate en raison d'une déshydratation lente de ce solvant au voisinage du point de fusion (473°C). L'utilisation de quelques solutés (K_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et KOH) conduit à une valeur de la constante cryométrique voisine de 5,5 pour 1000 g. de solvant. L'enthalpie de fusion calculée à l'aide de la formule de VAN'T HOFF est de 4850 cal./mole.

Enfin l'étude du système $\text{Na OH} - \text{KOH}$ a permis de comparer les possibilités d'introduction d'ions dans les réseaux formés de cations de même famille ou de famille différente. L'enthalpie de fusion de la soude obtenue par cryométrie est de 1630 cal./mole.

Le passage de l'ion Na^+ dans le réseau de la baryte d'une part et de la potasse d'autre part a été comparé. On constate que la probabilité d'introduction de l'ion sodium dans le réseau de l'hydroxyde alcalino-terreux est bien plus petite que dans celui de l'hydroxyde de potassium bien que les dimensions des cations K^+ et Ba^{++} soient voisines. On remarque en effet la formation de solutions solides dans la région riche en potasse alors que ce phénomène est presque indécélable au voisinage de la baryte.

Du côté de la soude cubique, on constate que l'introduction de l'ion Ba^{++} est particulièrement facile et donne lieu à une large zone de solution solide, alors que le passage des ions K^+ dans le réseau de cet hydroxyde alcalin est très faible. La probabilité de passage dans un réseau ionique d'un ion de charge supérieure est donc plus grande que celle d'un ion de même charge et de dimension égale.

Ainsi l'obtention des solutions solides par l'introduction d'un ion alcalino-terreux dans le réseau cubique faces centrées d'un hydroxyde alcalin paraît assez facile, tandis que la probabilité de passage d'un ion alcalin dans le réseau d'un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux est plus faible.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - MICHAUD, Thèse Paris 1967.
 - 2 - ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, Bull. Soc. Chim., 1959, p.146
 - 3 - PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale II 1er fasc. p.252
 - 4 - SHOMATE et COHEN, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955 p.285
 - 5 - DWORKIN et BREGIG, J. Phys. Chem., U.S.A., 67, 1963 p.697
 - 6 - TAYLOR et SMITH, US. Bureau of Mines Rep. 5697 Pittsburg 1962
 - 7 - STORTENBECKER, Z. Phys. Chim., 10, 1892 p.183
 - 8 - KELLEY, US. Bureau of Mines Bulletins 393, 1936 p.67
 - 9 - PETIT, La cryométrie à haute température et ses applications.
Masson 1965 p.60
 - 10 - RESHETNIKOV et BARANSKAYA, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim.
Khim. Tekhnol., 10-5, 1967 p.496
 - 11 - RUBY, Thèse Lyon 1969
 - 12 - VON HEVESY, Z. Phys. Chem., 73, 1910 p.667
 - 13 - NEUMANN et BERGVE, Z. Elektrochem., 20, 1914 p.272
 - 14 - RESHETNIKOV et VILUTIS, Russian Journal of inorganic chemistry
4, n°1 1959 p.50
 - 15 - OTTO et SEWARD, J. Chem. Eng. Data, 9, 1964 p.507
 - 16 - PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale II 2me fasc. p.48
 - 17 - KELLEY, US. Bureau of Mines, bulletin 393, 1936 p.89 et 112
 - 18 - SEWARD et MARTIN, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949 p.3564
 - 19 - SEWARD, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1942 p.1053
 - 20 - DOUGLAS et DEVERS, J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 1954 p.81
 - 21 - POPOV et GINSBURG, Zhur. Obshchei., Khim., 26, 1956 p.971
 - 22 - Fichier ASTM n° 1 - 0630 -
 - 23 - BUCK et BARNIGHAUSEN, Acta Cryst. B24, 1968 p.1705
 - 24 - PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale II 1er fasc. p.53
 - 25 - ERNST, Z. physik. Chem., B20, 1933 p.65
 - 26 - DELBOVE, Thèse Paris 1966
 - 27 - PENKALA, Ann. Univ. Marie Curie, Lublin Pologne 15, 1962 p.13
-

